

15128613

WPI Acc No: 2003-189137/ 200319

Thermosensitive composition and lithographic original plate, comprises a compound generating radical by heat, and a compound irreversibly changing its physical or chemical property by radical

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2002341519	A	20021127	JP 2001147429	A	20010517	200319 B
---------------	---	----------	---------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 2001147429 A 20010517

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2002341519	A	34	G03F-007/00		
---------------	---	----	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 2002341519 A

NOVELTY - Thermosensitive composition comprises:

(A) a compound generating radical by heat; and

(B) a compound irreversibly changing its physical or chemical property by radial.

DETAILED DESCRIPTION - Thermosensitive composition comprises:

(A) a compound of formula, R-SO₂- (1) generating radical by heat; and

(B) a compound irreversibly changing its physical or chemical property by radial.

The composition further comprises a photo-thermal converting agent. The radical of the compound (I) is generated by the exposure of the absorbing wavelength of the photo-thermal converting agent, and the physical or chemical property of the compound (B) is changed by the radical.

R=alkyl or aryl; and

M+=pair cation selected from sulfonium, iodonium, diazonium, ammonium or azinium.

USE - Used in an original plate for lithography.

pp; 34 DwgNo 0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-341519

(P2002-341519A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームコード(参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 34 頁)

(21)出願番号 特願2001-147429(P2001-147429)

(22)出願日 平成13年5月17日(2001.5.17)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 嶋田 和人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 曾呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱性組成物及びそれを用いた平版印刷版原版

(57)【要約】

【課題】 加熱により、高感度な物性の不可逆的な変化を生起しうる感熱性組成物、及び、その組成物を用いたヒートモードによる高感度の記録可能なネガ型の平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 A) 下記一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物、B) ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物、さらに所望により、C) 光熱変換剤を含有することを特徴とする。下記式中、Rはアルキル基又はアリール基を表し、M⁺はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

一般式(I) $R-SO_2^- M^+$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 下記一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物、及び、B) ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物を含有することを特徴とする感熱性組成物。

一般式(I) $R-SO_2^{\cdot-} M^+$

式中、Rはアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

【請求項2】 さらにC) 光熱変換剤を含有し、該C) 10 光熱変換剤の吸収波長の露光により、A) 一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物のラジカルが発生し、B) ラジカルにより、物理的又は化学的特性が不可逆的に変化する化合物の、物理的又は化学的特性が変化することを特徴とする請求項1に記載の感熱性組成物。

【請求項3】 支持体上に、A) 下記一般式(I)で表されるラジカル重合開始剤、C) 光熱変換剤、B-1) 重合性の不飽和基を有する化合物、及び、D) バインダーポリマーを含有する記録層を設けてなることを特徴と 20 するヒートモード対応平版印刷版原版。

一般式(A) $R-SO_2^{\cdot-} M^+$

式中、Rはアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広く感熱記録材料として応用可能な感熱性組成物、及びそれを用いた赤外線レーザによる高感度で書き込み可能なネガ型の記録層 30 を有する平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ個体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザーを露光光源として使用する、赤外線レーザー用ネガ型平版印刷版材料は、光熱変換剤と、 40 光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、重合性化合物とを含む記録層を有する平版印刷版材料である。

【0003】通常、このようなネガ型の画像記録材料は、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式を利用している。このようなネガ型の画像形成材料は、赤外線レーザ照射のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画 50

像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。このような後加熱処理を行うネガ型の画像記録材料としては、例えば、US5,340,699号などに記載のレゾール樹脂とノボラック樹脂とからなる記録材料等が挙げられる。特にアルミニウム支持体を用いる場合には、赤外線レーザ照射によるエネルギーが熱伝導性の高い支持体に拡散して、画像形成のための重合反応の開始、促進に利用されず、十分な感度が得られないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、加熱により、高感度な物性の不可逆的な変化を生起しうる感熱性組成物、及び、その組成物を用いた高感度で記録可能であり、現像前の加熱処理が不要であるか又は加熱処理を簡略化することができる、ヒートモードによる記録可能なネガ型の平版印刷版原版を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、下記一般式(I)で表されるラジカル発生剤と、発生したラジカルにより不可逆的に物性が変化する化合物とを含有することで、熱による硬化性、発色性に優れた組成物となることを見出し、さらに、このような組成物を含有する記録層を設けることにより、平版印刷版の記録の高感度化を達成しうることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明の感熱性組成物は、A) 下記一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物(以下、適宜、ラジカル発生剤と称する)、及び、 30 B) ラジカルにより、物理的又は化学的特性が不可逆的に変化する化合物を含有することを特徴とする。

一般式(I) $R-SO_2^{\cdot-} M^+$

式中、Rはアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。この組成物に、さらにC) 光熱変換剤を含有することにより、C) 光熱変換剤の吸収波長の露光により、A) 一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物のラジカルが発生し、B) ラジカルにより、物理的又は化学的特性が不可逆的に変化する化合物の、物理的又は化学的特性が変化し、露光による記録が可能となる。また、請求項3に係る本発明の平版印刷版原版は、ヒートモード露光による記録が可能であり、支持体上に、A) 下記一般式(I)で表されるラジカル重合開始剤、C) 光熱変換剤、B-1) 重合性の不飽和基を有する化合物、及び、D) バインダーポリマーを含有する記録層を設けてなることを特徴とする。

一般式(I) $R-SO_2^{\cdot-} M^+$

式中、Rはアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

【0006】なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0007】上述の各モードを利用した露光プロセスをフォントモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォントモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォントモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0008】無論、フォントモード露光では後続反応種

の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。即ち、感光材料の特性として見た場合、フォントモードでは露光パワー密度 (w/cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォントモード露光では通常は約 $0.1 mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 w/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0009】本発明の作用は明確ではないが、本発明の感熱性組成物に含まれるA)一般式(I)で示されるラジカル発生剤は、オニウム塩構造でカウンターアニオンにスルフィン酸を有する化合物であり、一般的にラジカル重合開始剤として用いられるスルホナート ($-SO_3^-$)、無機塩 (PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^-) をカウンターアニオンに有する化合物に比べ、組成物中にともに含有されるB)ラジカルにより、物理的又は化学的特性が不可逆的に変化する化合物の物性変化を高感度で行うことができる。この高感度化の要因としては、スルホン酸、無機塩に比較してスルフィン酸の反応性が高いために、熱を加えた際に、オニウム母核と高効率に反応することができ、ラジカル種が多く発生されることが考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔感熱性組成物〕本発明の感熱性組成物は、A)一般式(I)で表されるラジカル発生剤と、B)ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物を含有すると含有するため、熱により、A)一般式(I)で表されるラジカル発生剤が分解してラジカルを発生し、そのラジカルによりB)ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物の物理的特性或いは化学的特性が変化して、ラジカル重合による硬化反応、発色、消色反応などが生じる。また、この感熱性組成物にさらに、C)光熱変換剤を含有することにより、この光熱変換剤の吸収波長の光、例えば、赤外線レ

ーザ等を照射することにより、C) 光熱変換剤が発熱し、赤外線レーザーの光自体の熱、或いはC) 光熱変換剤が発生した熱により、A) 一般式(I)で表されるラジカル発生剤が分解してラジカルを発生し、B) ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物の特性の変化が生じる。

【0011】A) 一般式(I)で表される熱によりラジカルを発生する化合物

本発明で用いられるラジカル発生剤は、下記一般式(I)で表される。

【0012】一般式(I) $R-SO_2^- M^+$ 前記式中、Rは好ましくは炭素原子数1~20のアルキル基又は炭素原子数1~20のアリール基を表す。Rは環構造を有していてもよい。また、これらアルキル基又はアリール基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子、アミド基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基等が挙げられ、これらはさらに上記のような置換基を有するものであってもよい。さらに、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよく、また、環構造は窒素原子や硫黄原子などを含むヘテロ環構造であってもよい。なかでも、安定性、合成適性の観点からは、Rがアリール基であることが好ましい。

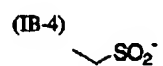
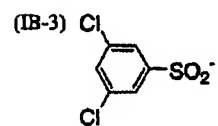
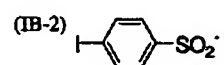
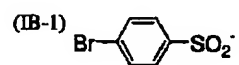
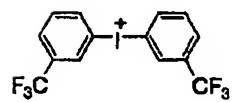
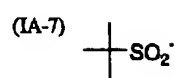
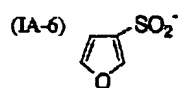
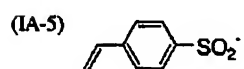
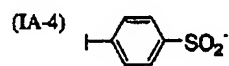
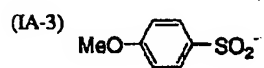
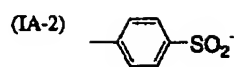
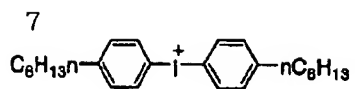
【0013】また、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。ここでアジニウムとは、その

構造内に窒素原子を含む六員環であるアジン環を有するもので、ピリジニウム、ジアジニウム、トリアジニウムを含む。アジニウムはアジン環と縮合した1個以上の芳香族環を含むもので、例えば、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾアジニウム、ナフトアジニウムなどを包含する。具体的には、例えば、USP4,743,528号、特開昭63-138345号、同63-142345号、同63-142346号、特公昭46-42363号に記載されるものが挙げられ、1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-アルコキシピリジニウム塩類などを形成する対カチオンが例示される。

【0014】これらの対カチオンのなかでも、安定性、感度の面からヨードニウム、又はスルホニウムを対カチオンとして有する化合物が好ましく、さらに、ジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウム骨格を有する化合物が好ましい。以下に、一般式(I)で表される重合開始剤の具体例を、好ましい対カチオンに対応するカチオン部との組み合わせで示すが、本発明はこれに制限されるものではない。ヨードニウム骨格の好ましい構造としては安定性の面からジアリールスルホニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。以下に、まず、好ましいヨードニウム塩(ヨードニウムを対カチオンとする)化合物〔例示化合物(IA-1)~例示化合物(IJ-5)〕を例示する。

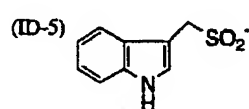
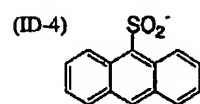
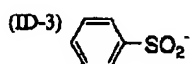
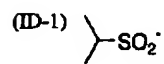
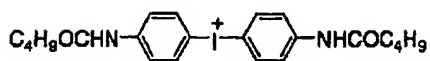
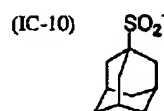
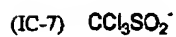
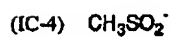
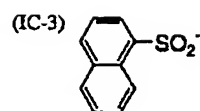
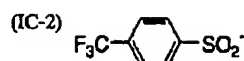
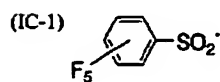
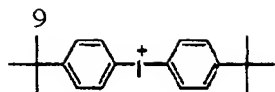
【0015】

【化1】



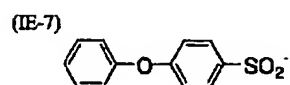
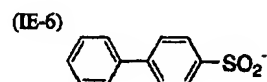
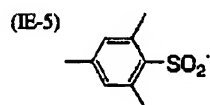
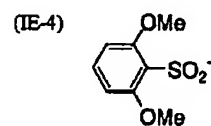
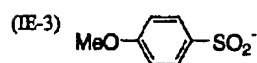
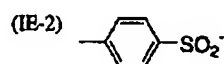
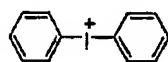
【0016】

* * 【化2】



【0017】

* 30 * 【化3】



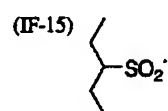
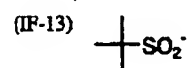
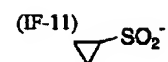
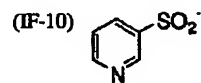
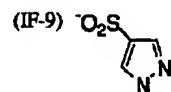
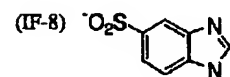
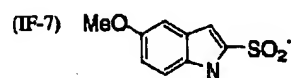
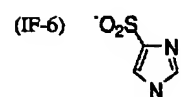
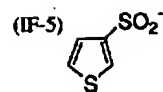
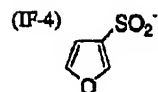
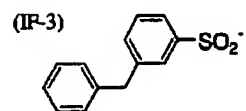
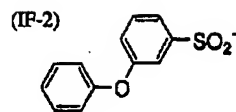
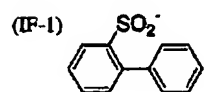
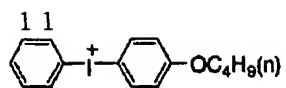
【0018】

※50※ 【化4】

(7)

特開2002-341519

12

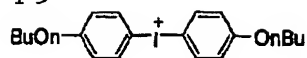


【0019】

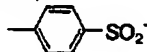
* 30 * 【化5】

15

16



(IH-1)



(IH-2)



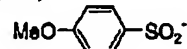
(IH-3)



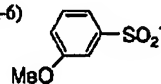
(IH-4)



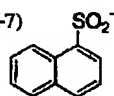
(IH-5)



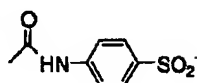
(IH-6)



(IH-7)



(IH-8)



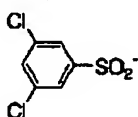
(IH-9)



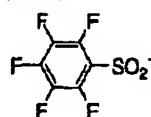
(IH-10)



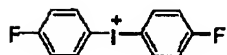
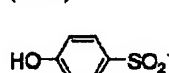
(IH-11)



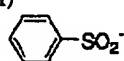
(IH-12)



(IH-13)



(U-1)



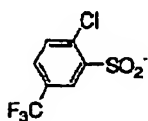
(U-2)



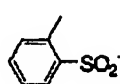
(U-3)



(U-4)



(U-5)



【0021】スルホニウム骨格の好ましい構造としては感度、安定性の面からトリアリールスルホニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。次に、好ましいスルホニウム塩（スル*

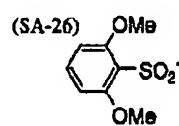
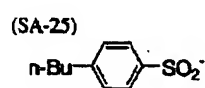
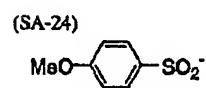
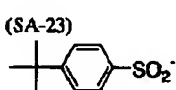
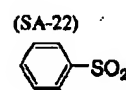
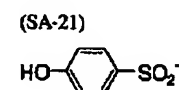
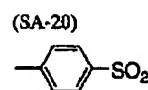
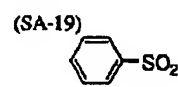
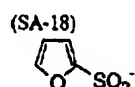
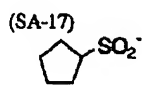
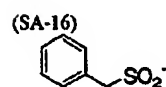
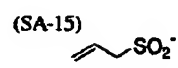
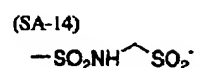
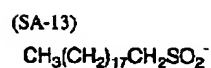
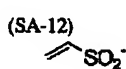
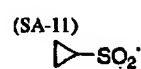
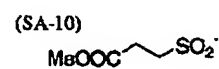
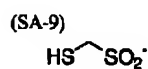
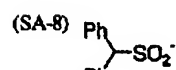
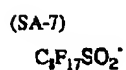
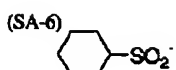
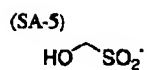
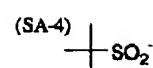
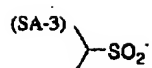
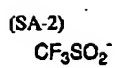
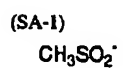
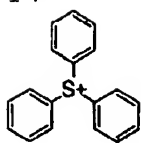
*ホニウムを対カチオンとする）化合物〔例示化合物（S A-1）～例示化合物（SH-2）〕を例示する。

【0022】

【化7】

17

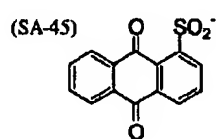
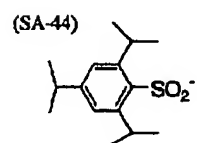
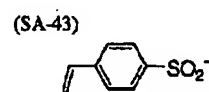
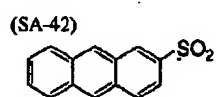
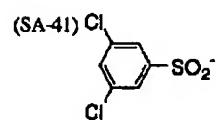
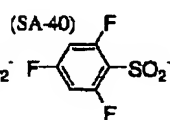
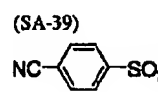
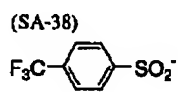
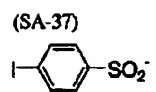
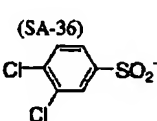
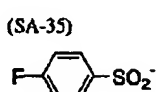
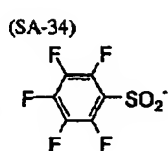
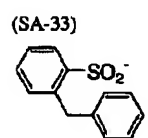
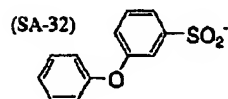
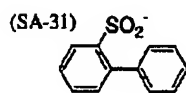
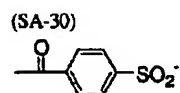
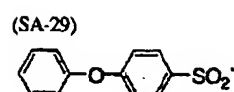
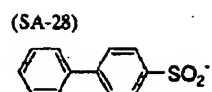
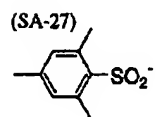
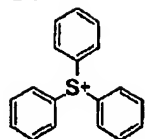
18



【0023】

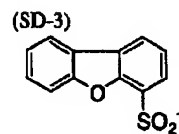
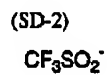
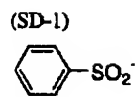
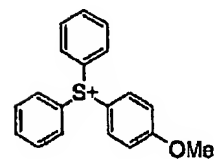
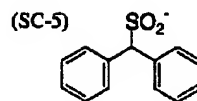
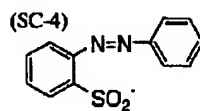
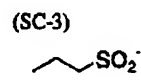
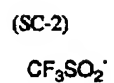
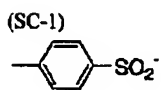
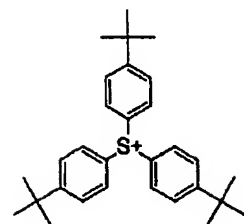
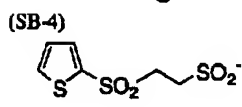
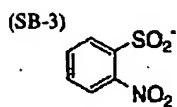
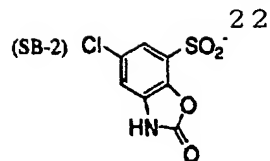
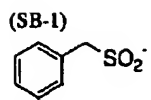
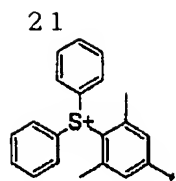
* * 【化8】

19



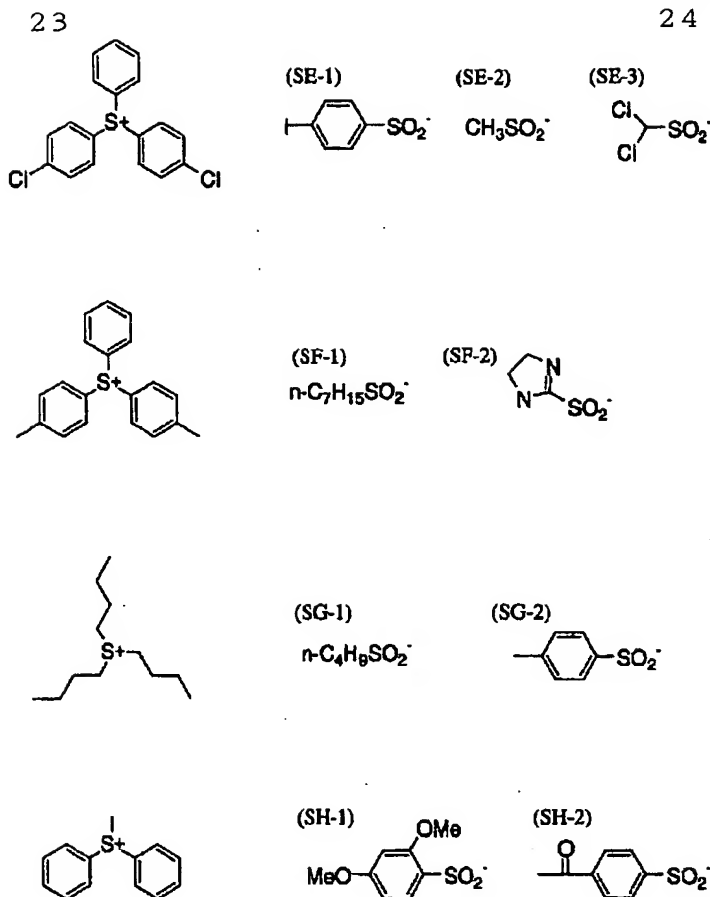
【0024】

* * 【化9】



【0025】

* * 【化10】



【0026】代表的な例として、例示化合物(SA-20)の合成例を示す。ジフェニルスルホキシド50.9gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷冷下、水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、濾過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後、酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨード7.8gをメタノール100mlに溶解させ、この溶液に酸化銀4.98gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液を濾過し、これに過剰量のp-トルエンスルフィン酸ナトリウムを加え、さらに濃塩酸2mlを加えた。反応液を濃縮し、濃縮液を酢酸エチル、ヘキサンで洗浄し、真空乾燥を行うことにより、粘性のオイルが得られた。これをクロロホルムに溶解し、濾過し、濃縮を行い、この工程を2回繰り返して、粘性のオイル状SA-20が得られた。他のスルホニウム塩、ヨードニウム塩についても、出発物質、添加するスルフィン酸を適宜、選択することで、同様に合成することができる。

【0027】また、ヨードニウムヨードを得る他の方法として、Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 219-224 (1997), Bull. Chem.

* m. Soc. Jpn. 70, 1665-1669 (1997), Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 115-120 (1999), J. Amer. Chem. Soc.; 82; 1960, 725-731, J. Amer. Chem. Soc.; 81; 1959, 342-346記載の方法などを使用することができる。

【0028】スルホニウムヨードを得る他の方法として、J. Amer. Chem. Soc.; 91; 1969; 145-150, に記載の方法などが使用することができる。

【0029】本発明の感熱性組成物には、前記一般式(I)で表されるラジカル発生剤は、組成物を構成する全固形分中、0.5~20重量%含有されることが好ましい。

【0030】本発明においては、前記特定のラジカル発生剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他の(スルフィン酸構造を有しない)公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して併用することができる。これらの併用可能な重合開始剤としては、例えば、対カチオン部にスルフィン酸構造を有しない公知のオニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられる。

【0031】併用し得るラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平

11-310623号明細書の段落番号[0030]～[0033]に記載されたものを挙げることができる。
【0032】また、特開平9-34110号公報の段落番号[0012]～[0050]に記載の一般式(I)～(IV)で表されるオニウム塩、特開平8-108621号公報の段落番号[0016]に記載の熱重合開始剤などの公知の重合開始剤も好ましく用いられる。他の重合開始剤を併用する場合、これらの含有量は、前記特定のラジカル発生剤の50重量%以下とすることが好ましい。本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像形成材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0033】B) ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物

本発明の感熱性組成物における第2の必須成分であるB) ラジカルにより、物理的、化学的特性が不可逆的に変化する化合物について述べる。この化合物は、前記ラジカル発生剤の熱により発生したラジカル作用により、その物理的特性或いは化学的特性が変化し、その変化した状態が保持される化合物であり、このような性質を有する化合物であれば特に制限なく、任意の化合物を使用し得る。例えば、前記A) ラジカル発生剤において挙げた化合物自身がそのような性質を有する場合も多い。ラジカル発生剤から生成したラジカルによる変化するB) の化合物の特性としては、例えば、吸収スペクトル(色)、化学構造、分極率などの分子的な物性、溶解度、強度、屈折率、流動性、粘着性などの材料的な物性が挙げられる。

【0034】B) の化合物として、酸化・還元や吸核付加反応により吸収スペクトルが変化する化合物を用いた場合、ラジカル発生剤より発生するラジカルによる酸化、還元などを引き起こし、画像形成が可能である。そのような例は、例えば、J. Am. Chem. Soc., 108, 128 (1986年)、J. Imaging. Soc., 30, 215 (1986年)、Israel. J. Chem., 25, 264 (1986年)に開示されている。

【0035】また、B) の化合物として、付加重合、又は、縮重合可能な化合物を用い、A) ラジカル発生剤と組み合わせることにより、熱硬化性樹脂、或いはネガ型フォトリソを形成することが可能である。

【0036】B) の化合物の含有量は、目的とする特性変化或いは用いられる化合物により最適な量を適宜選択するが、一般的には、酸化・還元や吸核付加反応により吸収スペクトルが変化する化合物を用いた場合、組成物全固形分中10～80重量%程度であり、付加重合、又は、縮重合可能な化合物を用いた場合には、組成物全固形分中10～90重量%程度である。好ましくは、20～80重量%の範囲であり、さらに好ましくは30～7

0重量%の範囲である。

【0037】本発明の目的の1つである高感度な平版印刷版原版の製造に好適なB) の化合物として、B-1) 重合性の不飽和基を有する化合物が挙げられる。以下にこの化合物について詳細に説明する。

B-1) 重合性の不飽和基を有する化合物

本発明に使用される重合性の不飽和基を有する化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、好ましくは、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものを包含する。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアナート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0038】また、イソシアナート基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0039】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオ

ールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0040】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0041】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0042】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0043】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0044】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有

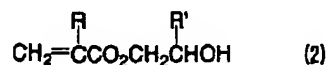
するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0045】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシン構造を有するものをあげる事ができる。

【0046】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（2）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0047】

【化11】



【0048】一般式（2）中、RおよびR' はHあるいはCH₃を示す。また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0049】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に硬化反応速度に優れた感熱性組成物を得ることができる。

【0050】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を

含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0051】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。

【0052】また、感熱性組成物中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうる事がある。

【0053】本発明の感熱性組成物は熱による不可逆的な特性変化を発現することを特徴とするが、上記成分に加え、光熱変換剤を添加することにより、ヒートモード露光、代表的には、赤外線を発するレーザにより上記のような特性変化を生じさせることができる、即ち、感光性を有する組成物とすることができる。以下にこのC)光熱変換剤について説明する。

C) 光熱変換剤

本発明に用いる光熱変換剤は、所定の光の波長を吸収し、熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、即ち、このC)光熱変換剤が吸収し得る波長のヒートモード露光により、A)の成分であるラジカル発生剤が分解してラジカルを発生する。光熱変換剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができる。本発明において使用される好ましい光熱変換剤は、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長760nmから1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料である。

【0054】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メ

チン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体、オキシノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0055】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0056】また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0057】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、

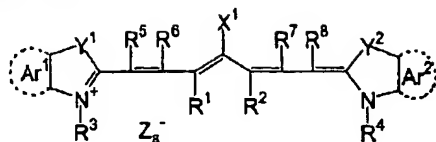
(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0058】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキシノール染料、スクアリリウム色素、ビリリウム塩、チオビリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)~一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成物中使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0059】

【化12】

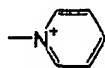
一般式 (a)



【0060】一般式 (a) 中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹または以下に示す基を表す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0061】

【化13】



【0062】R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0063】Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ

基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z^{a-}は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z^{a-}は必要ない。好ましいZ^{a-}は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0064】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]～[0019]、特願2000-224031号明細書の段落番号[0012]～[0038]、特願2000-211147号明細書の段落番号[0012]～[0023]に記載されたものを挙げることができる。

【0065】

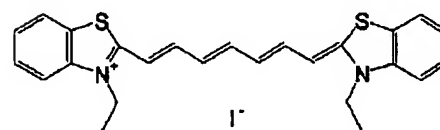
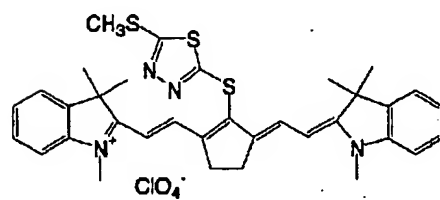
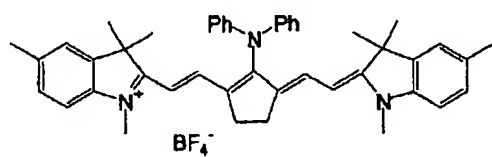
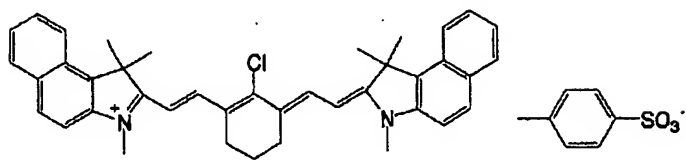
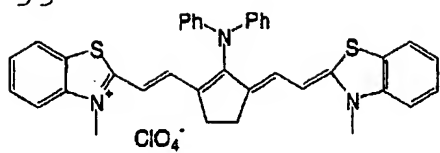
【化14】

(18)

特開2002-341519

33

34



【0066】

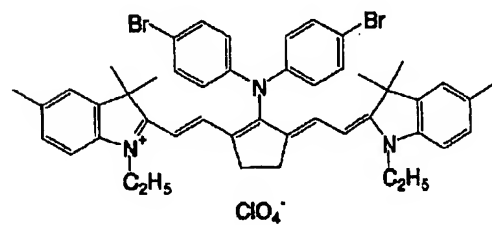
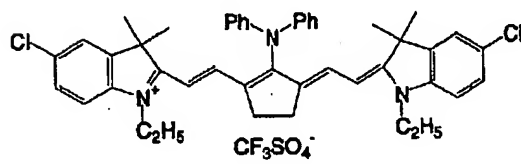
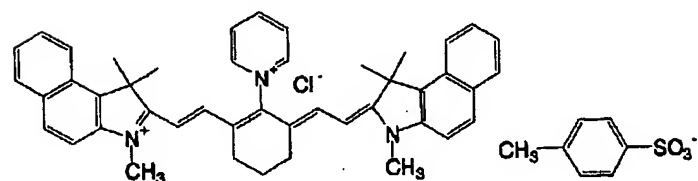
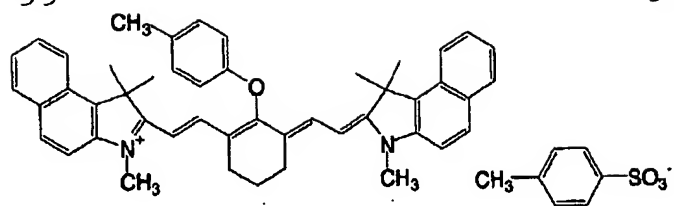
* * 【化15】

(19)

特開2002-341519

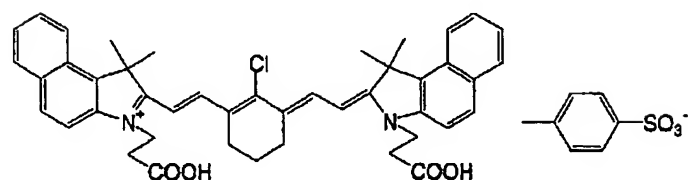
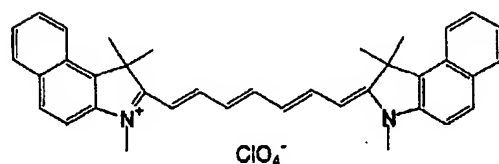
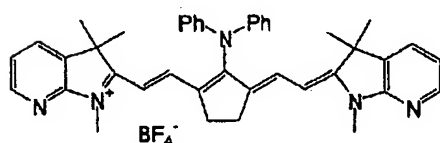
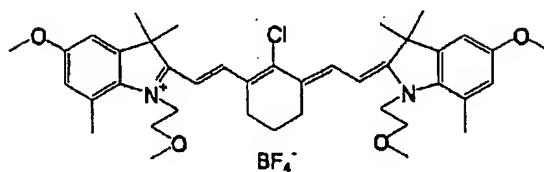
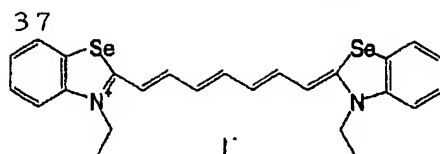
35

36



【0067】

* * 【化16】

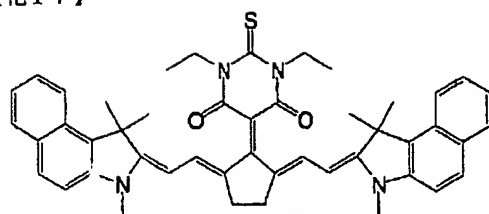


【0068】

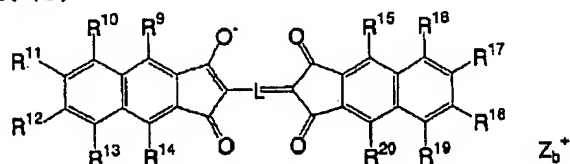
【化17】

*【0069】

30 【化18】



一般式 (b)



【0070】前記一般式 (b) 中、Lは共役炭素原子数7以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z_b⁺は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni⁺, K⁺, Li⁺) などが挙げられる。R⁹~R¹⁴及びR¹⁵~R²⁰は互いに独立に水素原子又はハロゲン※50

※原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、Lが共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、R⁹~R¹⁴及びR¹⁵~R²⁰がすべて水素原子を表すものが入手の容易性

39

40

と効果の観点から好ましい。

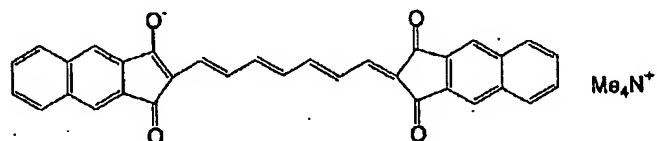
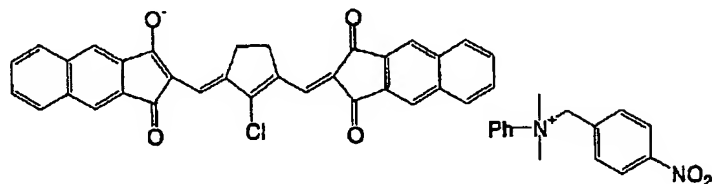
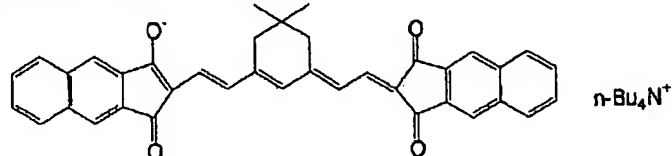
*に例示するものを挙げるができる。

【0071】本発明において、好適に用いることのでき

【0072】

る一般式(b)で示される染料の具体例としては、以下*

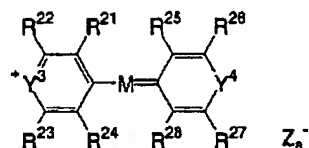
【化19】



【0073】

【化20】

一般式(c)



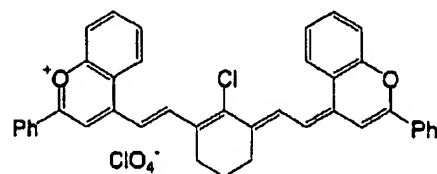
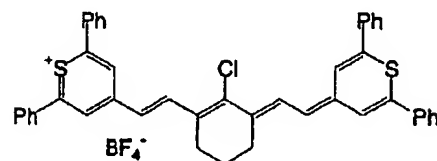
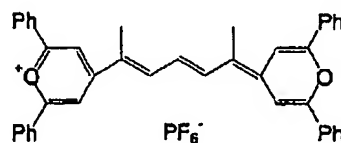
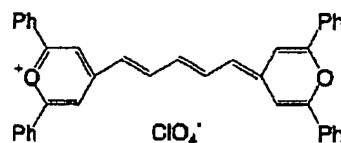
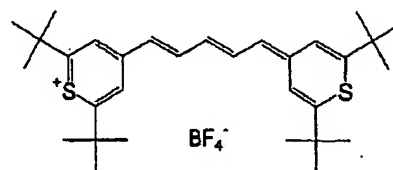
【0074】前記一般式(c)中、Y³及びY⁴は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。R²¹〜R²⁴及びR²⁵〜R²⁸は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Z^{a-}は対アニオンを表し、前記一般式(a)におけるZ^{a-}と同義である。

【0075】本発明において、好適に用いることのできる一般式(c)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0076】

【化21】

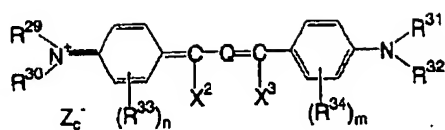
※



41

【化22】

一般式(d)

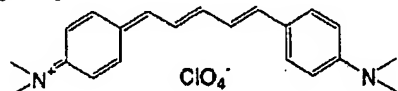


【0078】前記一般式(d)中、 R^{29} ないし R^{31} は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 R^{33} および R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、またはハロゲン原子を示す。 n および m は各々独立に0ないし4の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、または R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} および/または R^{30} は R^{33} と、また R^{31} および/または R^{32} は R^{34} と結合して環を形成しても良く、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士あるいは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^2 および X^3 は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、 X^2 および X^3 の少なくとも一方は水素原子またはアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基またはペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Z は対アニオンを示し、前記一般式(a)における Za^- と同義である。

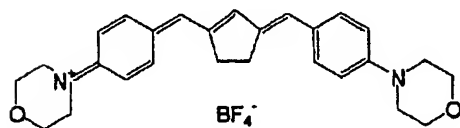
【0079】本発明において、好適に用いることのできる一般式(d)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0080】

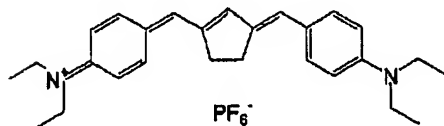
【化23】



30



40

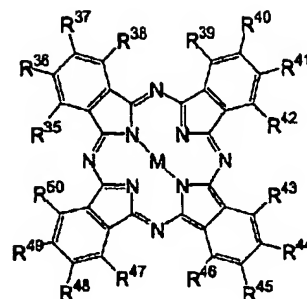


【0081】

【化24】

42

一般式(e)



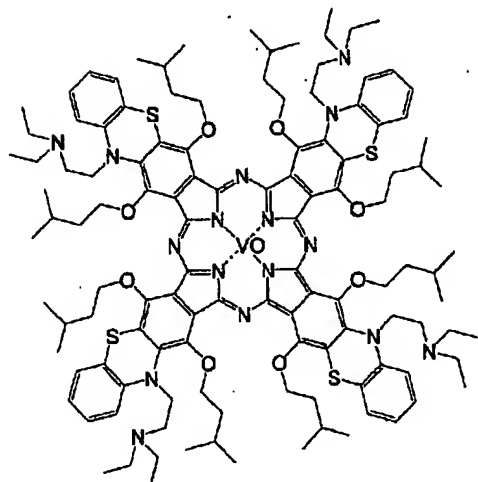
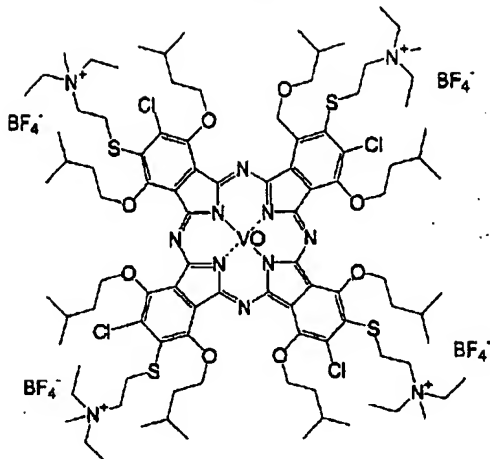
【0082】前記一般式(e)中、 $R^{35} \sim R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。 M は2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0083】本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0084】

【化25】

43



【0085】本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

【0086】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0087】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法に

44

は、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0088】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0089】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0090】本発明においては、これらの光熱変換剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできるが、感度の観点から、一般式(a)で示される色素が最も好ましく、なかでも、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素が最も好ましい。

【0091】これらの光熱変換剤は、感熱性組成物中に、全固形分の0.1~20重量%添加されることが好ましい。この範囲より少なすぎる場合には露光による特性変化の感度が低くなり、感光性が十分に得られない傾向があり、多すぎる場合には膜の均一性や強度が低下する傾向にあるため、いずれも好ましくない。

【0092】〔平版印刷版原版〕次に、前記の感熱性組成物を用いた本発明の平版印刷版原版について説明する。本発明の平版印刷版原版では、記録層に前記感熱性組成物を用いる。

(記録層)まず、本発明の平版印刷版原版において画像形成機能を有する記録層について説明する。本発明の平版印刷版原版の記録層は、A)下記一般式(I)で表されるラジカル重合開始剤、C)光熱変換剤、B-1)重合性の不飽和基を有する化合物、及び、D)バインダーポリマーを含有するが、赤外線レーザの照射により、C)光熱変換剤が発熱し、赤外線レーザの光或いはC)光熱変換剤が発生した熱により、A)一般式(I)で表されるラジカル発生剤が分解してラジカルを発生し、B-1)重合性の不飽和基を有する化合物の硬化反応を促進し、露光部が硬化して画像部となるネガ型の画像を形成する。

【0093】本発明の平版印刷版原版の記録層を形成するにあたって、前記A)一般式(I)で表されるラジカル発生剤は、記録層を構成する全固形分中、0.5~20重量%含有されることが好ましい。このラジカル発生剤は後述するC)光熱変換剤と組み合わせて用い、赤外線レーザを照射した際にその光又は熱或いはその双方のエネルギーによりラジカルを発生し、B-1)重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる機能を有する。

【0094】平版印刷版用原版の記録層に用いるB-1)重合性の不飽和基を有する化合物は、前記のB)の化合物の説明において詳述したおりの化合物を用いるが、どのような化合物を用いるかは、前記した要件の他、後述の支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感熱性組成物中のB-1)付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、感熱性組成物の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、平版印刷版原版とした場合、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、記録層を構成する組成物全固形分に対して5~80重量%、好ましくは25~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0095】なお、本発明の前記感熱性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いる場合には、前記したC)光熱変換剤は、記録層に用いられる感熱性組成物中に他の成分と同一の層に添加してもよいし、記録層以外の層を設けそこへ添加することもできる。ネガ型平版印刷版原版の記録層(感熱層)を作成(製膜)した際に、記録層の波長760nm~1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1~3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記C)光熱変換剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0096】D)水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性の

バインダー

本発明の平版印刷版原版においては、記録層にさらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0097】特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0098】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。また、特開平11-171907記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度をあわせもち、好適である。

【0099】さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサライド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエビクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85

重量%である。またエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。

【0100】本発明のバインダーポリマーは実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものが用いられる。このため、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このようなバインダーポリマーの酸価（ポリマー1gあたりの酸含量を化学等量数で表したものと）と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4~3.0meq/gであり好ましい分子量は3000から50万の範囲で、より好ましくは、酸価が0.6~2.0分子量が1万から30万の範囲である。

【0101】(E)その他の成分

本発明の平版印刷版の記録層を構成する組成物中には、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

(E-1)共増感剤

ある種の添加剤（以後、共増感剤という）を用いることで、感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、熱重合開始剤により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、カチオン）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、(a)還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、(b)酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、(c)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0102】(a)還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素-ハロゲン結合結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル-ス-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサリールビミダゾール類等が好適に使用される。

酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-

窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0103】(b)酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等があげられる。

20 含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0104】α-置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル-α炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したものも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげる事ができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等をあげる事ができる。

【0105】(c)ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等があげられる。

【0106】これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されており、それらを本発明においても適用することができる。これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05~100重量部、好ま

しくは1〜80重量部、さらに好ましくは3〜50重量部の範囲が適当である。

【0107】(E-2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に感熱性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノ
10ン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%〜約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、平版印刷版用原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%〜約10重量%が好ましい。

【0108】(E-3) 着色剤等

さらに、本発明の感熱性組成物を平版印刷版用原版に用いる場合、その記録層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性とといったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系記録層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%〜約5重量%が好ましい。

【0109】(E-4) その他の添加剤

さらに、本発明の感熱性組成物を平版印刷版用原版に用いる場合、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させ
40せうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0110】可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカブリエート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0111】また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目

的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。その他、記録層と支持体との密着性向上や、未露光記録層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設ける事が可能である。例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高める事が可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0112】平版印刷版を提供するために、本発明の感熱性組成物を支持体上に塗布する際には、種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサ
ン、酢酸エチル、エチレングリコロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサ
20ノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2〜50重量%が適当である。

【0113】前記記録層の支持体への塗布量は、記録層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性等の影響を考慮し、用途に応じ適宜選択することが望ましい。塗布量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の平版印刷版原版における塗布量は、一般的には、乾燥後の重量で約0.1g/m²〜約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5〜5g/m²である。

【0114】(保護層) 本発明の平版印刷版原版では、重合性の化合物を含む記録層の上に、必要に応じて保護層を設ける事ができる。このような平版印刷版原版は、

通常、露光を大気中で行うが、保護層は、記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の記録層への混入を防止し、大気中で露光による画像形成反応の阻害を防止する。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

【0115】このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重成分を有していても良い。

【0116】ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0117】保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害

により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【0118】これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号、米国特許第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0119】さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う光(例えば、赤外線レーザーならば波長760~1200nm)の透過性に優れ、かつ露光に係わらない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤(水溶性染料等)の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。

【0120】(樹脂中間層)本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、B-1)重合性の化合物を含む記録層と支持体の間にアルカリ可溶性高分子からなる樹脂中間層を設けることができる。露光によりアルカリ現像液への溶解性が低下する赤外線感応層である光重合性の化合物を含む記録層が、露光面或其近傍に設けられることで赤外線レーザーに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応性の記録層との間にこの樹脂中間層が存在し、断熱層として機能することで、赤外線レーザーの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化が図れる。また、露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性となった感光層がこの樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、未露光部においては、未硬化のバインダー成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解するため、現像性に優れるものと考えられる。

【0121】(支持体)本発明の平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロー

ス、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

【0122】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1~0.6mm程度、好ましくは0.15~0.4mm、特に好ましくは0.2~0.3mmである。

【0123】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0124】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化被膜が1.0g/m²未満であると耐性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01~3g/m²の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【0125】支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩(例えば、珪酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

【0126】上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1~30重量%、好ましくは0.5~10重量%であり、25℃でのpHが10~13である水溶液に、例えば15~80℃で0.5~120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウ

ム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げる事ができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05~5.0重量%である。珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0127】支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0128】(露光)以上のようにして、本発明の平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理の条件は、80℃~150℃の範囲内で10秒~5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0129】(現像)本発明の平版印刷版原版は、通常、赤外線レーザにより画像露光したのち、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明においては、レーザ照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザ照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80℃~150℃の範囲で、10秒~5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましく、好ましいpH領域としては、pH10.5~12.5の範囲が挙げられ、pH11.0~12.5の範囲のアルカリ性水溶液により現像処理することがさらに好ましい。アルカリ性水溶液としてpH10.5未満のものをを用いると非画像部に汚れが生じやすくなる傾向があり、pH12.5を超える水溶液により現像処理すると画像部の強度が低下するおそれがある。

【0130】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、

ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0131】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0132】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。現像液中には界面活性剤を1~20重量%加えることが好ましく、より好ましくは、3~10重量%の範囲である。界面活性剤の添加量が1重量%未満であると現像性向上効果が十分に得られず、20重量%を超えて添加すると画像の耐摩耗性など強度が低下するなどの弊害が出やすくなる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエチル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアールスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8~22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエス

テル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどのアンモニウム塩類、例えば、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩などのアミン塩、例えば、グリセロールの脂肪酸モノエステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸モノエステルなどの多価アルコール類、例えば、ポリエチレングリコールモノナフチルエチル、ポリエチレングリコールモノ（ノエルフェノール）エチルなどのポリエチレングリコールエチル類などが含まれる。

【0133】好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが挙げられ、さらに好ましくは水に対する溶解度が5重量%以下のものから選ばれる。たとえば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1, 4-フェニルブタノール、2, 2-フェニルブタノール、1, 2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1~5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0134】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルボン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1，2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1，3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホノブタントリカルボン酸-1，2，4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタントリカルボン酸-2，3，4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1，

2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は、使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲で含有させる。

10 【0135】更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4,882,246号に記載されている方法で補充することが好ましい。

【0136】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0137】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版原版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0138】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0139】以上のようにして得られた平版印刷版は所
望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供す
50 ることができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版と

したい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスクイージ、あるいは、スクイージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0140】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。 *

<ゾル液組成>

・メタノール	130g
・水	20g
・85重量%リン酸	16g
・テトラエトキシシラン	50g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60g

上記の各化合物を混合し、撹拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000gを加えることにより、ゾル液を得た。このゾル液をメタノール/エチレングリコール=9/1（重量比）で希釈して、上述の様に作製された基板[A]上に、基板上のSiの量が3mg/m²と30

【0144】[平版印刷版原版の形成] 上述の様に作成※

(感光層塗布液)

・A) ラジカル発生剤(表1記載の化合物)	0.15g
・B-1) 重合性化合物(表1記載の化合物)	1.5g
・D) バインダー(表1記載の化合物)	2.0g
・C) 光熱変換剤(表1記載の化合物)	0.1g
・フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.04g
・メチルエチルケトン	10g
・メタノール	7g
・2-メトキシ-1-プロパノール	10g

【0146】

【化26】

*【0141】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

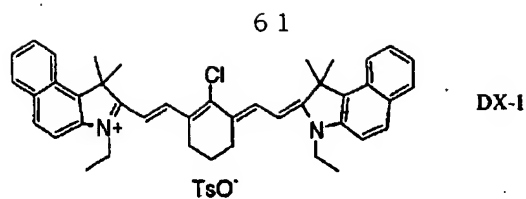
【0142】(実施例1~10)

[基板の作製] 厚み0.3mmのアルミニウム版(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立て表面のエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流電極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥して基板[A]を作成した。基板[A]を珪酸ナトリウム2重量%水溶液で25℃で15秒処理し、水洗して基板[B]を作成した。

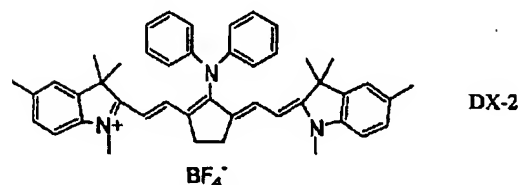
【0143】[中間層の形成] 次に下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)を調整した。

※された基板[A]乃至基板[C]のいずれかを支持体とし、その表面に下記組成の感光層塗布液を塗布し、115℃で1分乾燥し、1.4g/m²の感光層を形成し、実施例1~10の平版印刷版原版を得た。使用する基板、A) ラジカル発生剤(表1中に重合開始剤と記載)、B-1) 重合性の不飽和基を有する化合物、C) 光熱変換剤、及び(D) バインダーは下記表1に示す通りである。

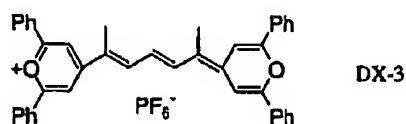
【0145】



*【0147】
【表1】



10



*

	基板	重合開始剤	光熱変換剤	重合性化合物	バインダー	現像液	感度 (mJ/cm ²)		感度 (mJ/cm ²)
実施例1	A	SA-19	DX-2	M-1	B-1	D-1	80	実施例11	65
実施例2	B	SA-1	DX-1	M-2	B-2	DN-3C	90	実施例12	75
実施例3	C	SA-18	DX-3	M-2	B-1	D-1	95	実施例13	80
実施例4	A	SC-1	DX-2	M-1	B-1	DP-4	85	実施例14	70
実施例5	B	SE-3	DX-1	M-2	B-3	DP-4	90	実施例15	75
実施例6	C	SH-1	DX-1	M-2	B-1	DP-4	90	実施例16	75
実施例7	A	IG-10	DX-2	M-1	B-1	DN-3C	80	実施例17	65
実施例8	B	IA-1	DX-1	M-1	B-2	D-1	85	実施例18	70
実施例9	C	ID-4	DX-3	M-2	B-2	DP-4	90	実施例19	75
実施例10	B	IF-4	DX-1	M-2	B-2	DN-3C	90	実施例20	70
比較例1	A	HS	DX-1	M-2	B-2	DN-3C	110	比較例4	95
比較例2	B	HI	DX-3	M-2	B-2	DP-4	105	比較例5	90

【0148】(表1中の重合性化合物)

(M-1)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(M-2)

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー

【0149】(表1中のバインダー)

(B-1)

アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアミド共重合体(共重合モル比: 67/13/20)
酸価(NaOH滴定により実測) 1.15meq/g
重合平均分子量 13万

(B-2)

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合モル比: 83/17)

酸価(NaOH滴定により実測) 1.55meq/g
重合平均分子量 12.5万

(B-3)

下記ジイソシアネートとジオールの縮合物であるポリウレタン樹脂

※(a) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(b) ヘキサメチレンジイソシアネート

(c) ポリプロピレングリコール(重量平均分子量: 1000)

(d) 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸
(a)/(b)/(c)/(d) 共重合モル比: 40/10/15/35

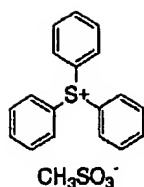
酸価(NaOH滴定により実測) 1.05meq/g
重合平均分子量 4.5万

【0150】(比較例1、2) 比較のため、基板[A]及び基板[B]上に、前記感光層塗布液においてA)一般式(I)で表されるラジカル発生剤(重合開始剤)に代えて、カウンターアニオンとしてスルフィン酸構造を有しない下記式で表されるオニウム塩(重合開始剤)(HS、HI)を添加した他は表1に示す組成の感光層塗布液を用いて感光層を形成し、平版印刷版用原版を得た(比較例1、2)。

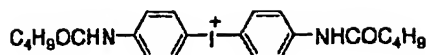
【0151】

【化27】

※50



HS

PF₆⁻

HI

【0152】〔露光、現像〕得られた平版印刷版用原版を出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm (1/e²)の半導体レーザーを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士フィルム(株)社製DN3C現像液、またはDP-4現像液及びリンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機(富士写真フィルム(株)製:PSプロセッサ900VR)を用いて現像し、以下の評価を行った。なお、現像処理に際していずれの現像液を用いたかは前記表1に併記した。

【0153】〔感度の評価〕平版印刷版原版を波長830~850nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで露光した。露光後、富士写真フィルム(株)製現像液DN-3C(1:2の比率で水で希釈)、或いは富士写真フィルム(株)製現像液DP-4(1:8の比率で水で希釈)で現像し、水洗した。これらの際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。数値が小さいほど高感度であることを表す。これらの評価結果を表1に併記する。

【0154】表1の結果より、本発明の平版印刷版用原版は高感度であることがわかる。一方、公知のラジカル重合開始剤を用いた比較例1及び2の平版印刷版原版は、重合開始剤以外はすべて同じ条件で得られた実施例*

(樹脂中間層用塗布液)

・ バインダー (BN-1)	・・・2.0g
・ N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドと とアクリル酸ブチルの共重合体 (35:65モル比、重量平均分子量6万)	
・ フッ素系ノニオン界面活性剤	・・・0.02g
・ (メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)	
・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	・・・0.04g
・ メチルエチルケトン	・・・10g
・ メタノール	・・・7g
・ γ-ブチロラクトン	・・・10g

【0158】

(感光層用塗布液2)

・ B-1) 重合性化合物 [M-1]	・・・1.5g
・ D) バインダー [B-1]	・・・2.0g
・ C) 光熱変換剤 [DX-2]	・・・0.1g

* 2及び9と互いに比較して感度が劣っていることがわかった。

【0155】(実施例11~20、比較例3、4)前記実施例1~10、比較例1、2で得られた平版印刷版原版の記録層上にポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:550)の3重量%水溶液を乾燥後の塗布量が2g/m²となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して記録層上に保護層を設けた平版印刷版原版を得て、それぞれ実施例11~20、比較例3、4とした。得られた平版印刷版原版を上記実施例1~10、比較例1、2と同様の条件で、露光、現像して平版印刷版を製版し、同様に感度を評価した。結果を上記表1に併記する。

【0156】表1の結果より、感光層の上に保護層を設けた場合においても、保護層を有しない実施例1~10及び比較例1、2と同様の傾向が見られ、本発明の平版印刷版原版は感度に優れており、保護層を設けたことにより性能が向上する傾向が見られたが、スルフィン酸構造を有しないオニウム塩を重合開始剤として用いた比較例3、4の平版印刷版原版は、実施例と比較していずれも感度に劣っていた。

【0157】(実施例21)

〔樹脂中間層の形成〕前記基板〔A〕に下記樹脂中間層形成用塗布液を乾燥後の塗布量が0.6g/m²となるようにワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で45秒間乾燥して樹脂中間層を形成した。さらに樹脂中間層の上に、下記感光層塗布液2を中間層、感光層を合わせた塗布量が1.3g/m²となるようにワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で50秒間乾燥して感光層を形成し、実施例21の平版印刷版原版を得た。また、この感光層の上に、さらにポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:550)の3重量%水溶液を乾燥後の塗布量が2g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥して感光層上に保護層を設け、実施例22の平版印刷版原版を得た。

65	66
・A) ラジカル発生剤 [SA-20]	・・・0.15g
・フッ素系界面活性剤	・・・0.02g
(メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)	
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	・・・0.04g
・メチルエチルケトン	・・・20g
・メタノール	・・・2g
・2-メトキシ-1-プロパノール	・・・10g

【0159】(感度の評価) 得られた実施例21の平版印刷版原版を、調製直後に、波長830～850nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで露光した。露光後、上記D-1現像液(1:5の比率で水で希釈)で現像し、水洗した。これらの際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。その結果、実施例21の感度は80Jm/cm²であり、高感度であることが*

(記録層塗布液)

・B) 酸化発色染料(ロイコクリスタルバイオレット)	0.2g
・D) バインダー(ポリメチルメタクリレート)	2.7g
・A) ラジカル発生剤(SA-1)	0.3g
・メチルエチルケトン	10g
・メタノール	8g
・2-メトキシ-1-プロパノール	8g

【0161】この記録材料を200℃のオーブンで15秒間、支持体上の記録層を加熱し、発色させた。記録層は鮮やかな青色に発色した。このことから、一般式(I)で表されるラジカル発生剤を含有する本発明の感熱性組成物からなる記録層は、ラジカルの発生によりロイコ色素が酸化発色していると推定される。 ※

*わかる。本発明の平版印刷版原版は、樹脂中間層を含む重層構造をとった場合にも、高感度を達成し得ることがわかった。

【0160】(実施例22) 支持体としてポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ0.1mm)上に、下記記録層塗布液を乾燥後の塗布量が2.0g/m²となるように塗布し、淡黄色透明の記録材料を得た。

※【0162】

【発明の効果】本発明の感熱性組成物は、加熱による物性の高感度な不可逆的变化が可能であった。また、この感熱性組成物を用いたネガ型平版印刷版原版は、赤外線レーザーにより書き込みが可能であり、記録感度が高いという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 八木原 盛夫
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AC01 AC08 AD01
BC13 BC42 BC53 CA30 CA48
CC11 FA10 FA12
2H096 AA06 BA05 BA06 EA04 EA23
FA01 GA08
2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10
DA52 EA01 EA02 FA16 FA18

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] this invention persons are containing the radical generating agent expressed with the following general formula (I), and the compound from which physical properties' change with the generated radicals irreversibly wholeheartedly as a result of examination. Header this invention was completed for the ability of high sensitivity-ization of record of the lithography version to be attained by preparing the record layer which contains a header and still such a constituent for becoming the constituent excellent in the hardenability by heat, and color enhancement. That is, the thermosensitive constituent of this invention is characterized by physical or chemical property containing the compound which changes irreversibly by the compound (a radical generating agent is called suitably hereafter) which generates a radical with the heat expressed with the A following general formula (I), and B radical.

General formula (I) R-SO₂- R expresses an alkyl group or an aryl group among M⁺ type, and M⁺ expresses the opposite cation chosen from sulfonium, iodonium, diazonium, ammonium, and horse mackerel NIUMU. By containing C light-and-heat conversion agent further, the radical of the compound which generates a radical with the heat expressed with A general formula (I) by exposure of the absorption wavelength of C light-and-heat conversion agent occurs in this constituent, and it becomes it recordable [according to / chemical property changes and / exposure] physically physically [of the compound from which chemical property changes irreversibly] by B radical. Moreover, record by heat mode exposure is possible for the lithography version original edition of this invention concerning claim 3, and it is characterized by coming to prepare the radical polymerization initiator expressed with the A following general formula (I), C light-and-heat conversion agent, the compound which has the partial saturation radical of B-1 polymerization nature, and the record layer containing D binder polymer on a base material.

General formula (I) R-SO₂- R expresses an alkyl group or an aryl group among M⁺ type, and M⁺ expresses the opposite cation chosen from sulfonium, iodonium, diazonium, ammonium, and horse mackerel NIUMU.

[0006] In addition, in this invention, "heat mode correspondence" means that record by heat mode exposure is possible. The definition of the heat mode exposure in this invention is explained in full detail. Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing It is known that carry out optical pumping of the light absorption matter (for example, coloring matter) in a photo conductor ingredient, chemically chemically from optical pumping of the light absorption matter which forms an image through a physical change roughly divide in the process to a physical change, and the two modes exist as indicated by Technologies.P.209. The reacting matter of the others [matter / with which optical pumping of one was carried out / light absorption] in sensitive material, and a certain photochemistry-interaction It is in so-called photon mode which needs for above-mentioned image formation the reacting matter which deactivated by carrying out for example, (energy transfer and an electronic transition), and was activated as the result and which causes chemical or a physical change. The light absorption matter by which optical pumping was carried out generates heat, and deactivates, and another is in so-called heat mode which needs reacting matter for above-mentioned image formation

and which causes chemical or a physical change using the heat. In addition, although the special modes, such as multiple photon absorption which absorbs many photons at once, also have the ablation and one molecule which scatter explosively with the luminous energy for which matter gathered locally, it omits here.

[0007] The exposure process using each above-mentioned mode is called font mode exposure and heat mode exposure. The technical difference between font mode exposure and heat mode exposure is whether to be able to use it, being able to add the amount of energy of some photons exposed to the amount of energy of the reaction made into the purpose. For example, it considers causing a certain reaction using n photons. In font mode exposure, since the photochemistry-interaction is used, it cannot be used, being unable to add energy of one photon by the energy of a quantum, and the request of a law of conservation of momentum, and combining. That is, in order to cause a certain reaction, the relation of "the 1 Amount of energy of the amount of energy \geq reaction of a photon" is required. On the other hand, in heat mode exposure, heat is generated after optical pumping, and in order to change and use light energy for heat, help **** of the amount of energy becomes possible. Therefore, the relation of "the amount of energy of the amount of energy \geq reaction of n photons" becomes enough [that]. However, constraint by thermal diffusion is received in this amount addition of energy. That is, if the following optical-pumping-deactivation process will happen by the time heat escapes from the exposure part (reacting point) currently observed now by thermal diffusion, and heat occurs, heat will carry out are recording addition certainly, and will lead to the temperature rise of the part. However, when generating of the following heat is slow, heat escapes and is not accumulated. That is, in heat mode exposure, even if it is the same total amount of exposure energy, about the light of the amount of high energies, results differ and short-time one becomes advantageous to are recording of heat by the long case where a time amount exposure is carried out, in the light of the short case where a time amount exposure is carried out, and the amount of low energy.

[0008] Of course, in font mode exposure, although a phenomenon which was alike under the effect of diffusion of a consecutiveness reaction kind may happen, fundamentally, such a thing does not happen. That is, although it becomes fixed [the proper sensibility (the amount of energy for a reaction required for image formation) of sensitive material] to exposure power density (w/cm^2) (= energy density per unit time amount) in font mode when it sees as a property of sensitive material, the proper sensibility of sensitive material will rise to exposure power density in heat mode. Therefore, in font mode exposure, when the exposure time of extent which can maintain practically required productivity was fixed as an image recording ingredient and each mode is actually compared, although about two about $0.1 \text{ mJ}/\text{cm}$ high sensitivity-ization can usually be attained, since a reaction occurs with any small light exposure, it is easy to produce the problem of low exposure fogging in the unexposed section. On the other hand, although a reaction does not occur and about two $50 \text{ mJ}/\text{cm}$ is usually needed from relation with the thermal stability of sensitive material if it is not the light exposure more than [which is heat mode exposure] fixed, the problem of low exposure fogging is avoided. And in heat mode exposure, the exposure power density in the printing plate of sensitive material is required for two or more $5000 \text{ w}/\text{cm}$ as a matter of fact, and two or more $10000 \text{ w}/\text{cm}$ is preferably needed. However, it is not desirable from problems, such as ablation happening, if two or more $5.0 \times 10^5 \text{ w}/\text{cm}$ high-power consistency laser is used, although not stated in detail here, and soiling the light source.

[0009] Although an operation of this invention is not clear, the radical generating agent shown by A general formula (I) contained in the thermosensitive constituent of this invention It is the compound which has a sulfinic acid in a counter anion with onium salt structure. By B radical which contains the sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) generally used as a radical polymerization initiator, and mineral salt (PF_6^- , SbF_6^- , BF_6^-) in [both] a constituent compared with the compound which it has in a counter anion Physical or physical-properties change of the compound from which chemical property changes irreversibly can be performed by high sensitivity. Since the reactivity of a sulfinic acid is high as compared with a sulfonic acid and mineral salt, when heat is applied as a factor of this high-sensitivity-izing, it can react efficient with an onium mother nucleus, and it is possible that many radical kinds are generated.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[Thermosensitive constituent] The thermosensitive constituent of this invention by B radical with the radical generating agent expressed with A general formula (I) Physical, since chemical property contains ** containing the compound which changes irreversibly, With heat, the radical generating agent expressed with A general formula (I) decomposes, and a radical is generated. By the radical by B radical A physical and physical characteristic or chemical property of compound from which chemical property changes irreversibly changes, and according to radical polymerization hardening reaction, coloring, a decolorization reaction, etc. arise. Moreover, by containing C light-and-heat conversion agent further to this thermosensitive constituent By irradiating the light of the absorption wavelength of this light-and-heat conversion agent, for example, infrared laser etc. C) a light-and-heat conversion agent generates heat, and with the heat of the light of infrared laser itself, or the heat which C light-and-heat conversion agent generated A) The radical generating agent expressed with a general formula (I) decomposes, a radical is generated, and change of the property of physical and the compound from which chemical property changes irreversibly arises by B radical.

[0011] A) The radical generating agent used by compound this invention which generates a radical with the heat expressed with a general formula (I) is expressed with the following general formula (I).

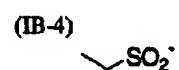
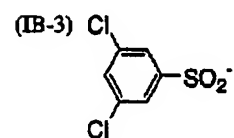
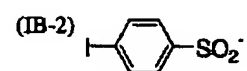
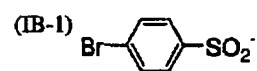
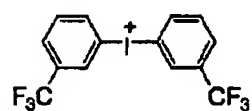
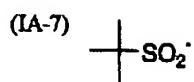
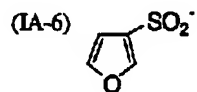
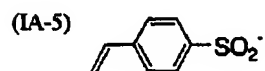
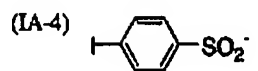
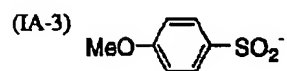
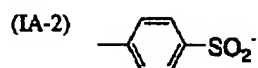
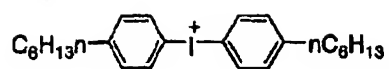
[0012] General formula (I) R-SO₂- R expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-20, or the aryl group of the carbon atomic numbers 1-20 preferably among the M⁺ aforementioned type. R may have the ring structure. Moreover, these alkyl groups or an aryl group may have the substituent, as a substituent which can be introduced, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, an alkynyl group, the amino group, a cyano group, a hydroxyl group, a halogen atom, an amide group, an ester group, a carbonyl group, a carboxyl group, etc. are mentioned, and, specifically, these may have the still more above substituents. Furthermore, two or more substituents join together mutually, and the ring may be formed, and a ring structure may be the heterocycle structure containing a nitrogen atom, a sulfur atom, etc. Especially, from a viewpoint of stability and synthetic fitness, it is desirable that R is an aryl group.

[0013] Moreover, M⁺ expresses the opposite cation chosen from sulfonium, iodonium, diazonium, ammonium, and horse mackerel NIUMU. In the structure, horse mackerel NIUMU has the azine ring which is a six membered ring containing a nitrogen atom, and contains pyridinium, JIAJINIUMU, and thoria JINIUMU here. Horse mackerel NIUMU includes quinolinium, iso quinolinium, benzo horse mackerel NIUMU, naphth horse mackerel NIUMU, etc. including an azine ring and one or more condensed aromatic series rings. What is indicated by USP No. 4,743,528, JP,63-138345,A, 63-142345, 63-142346, and JP,46-42363,B is specifically mentioned, and the opposite cation which forms 1-methoxy-4-phenyl pyridinium tetrafluoroborate and N-alkoxy pyridinium salt is illustrated.

[0014] Also in these opposite cations, the compound which has iodonium or sulfonium as an opposite cation from the field of stability and sensibility is desirable, and the compound which has diaryl iodonium or a triarylsulfonium frame is still more desirable. Although combination with the cation section corresponding to a desirable opposite cation shows the example of a polymerization initiator expressed with a general formula (I) below, this invention is not restricted to this. As desirable structure of an iodonium frame, from the field of stability, a diaryl sulfonium frame is desirable and the aryl group may be permuted like the above-mentioned aryl group. Below, a desirable iodonium salt (let iodonium be opposite cation) compound [an instantiation compound (IA-1) - instantiation compound (IJ-5)] is illustrated first.

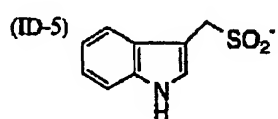
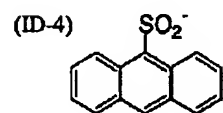
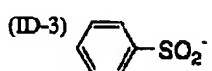
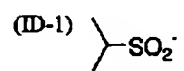
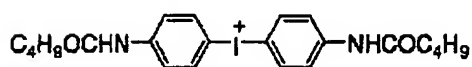
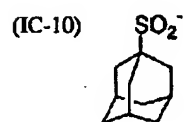
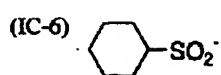
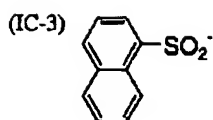
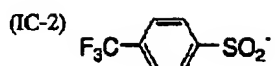
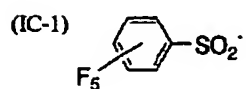
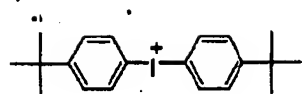
[0015]

[Formula 1]

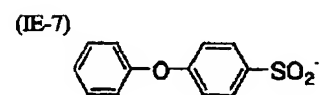
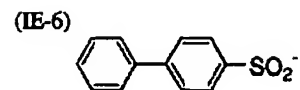
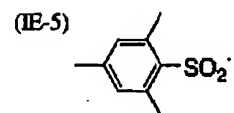
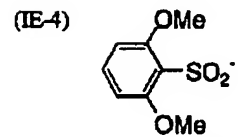
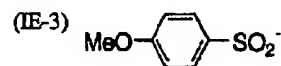
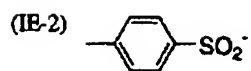
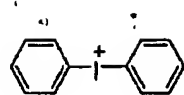


[0016]

[Formula 2]

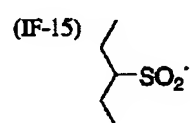
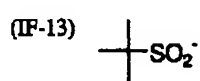
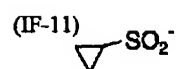
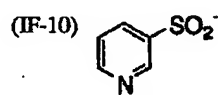
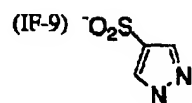
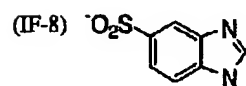
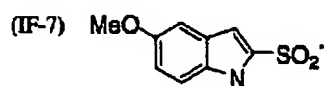
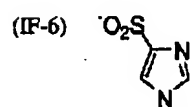
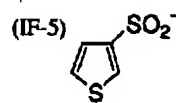
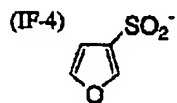
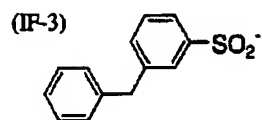
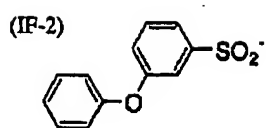
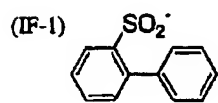
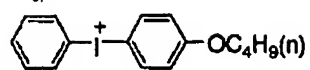


[0017]
[Formula 3]



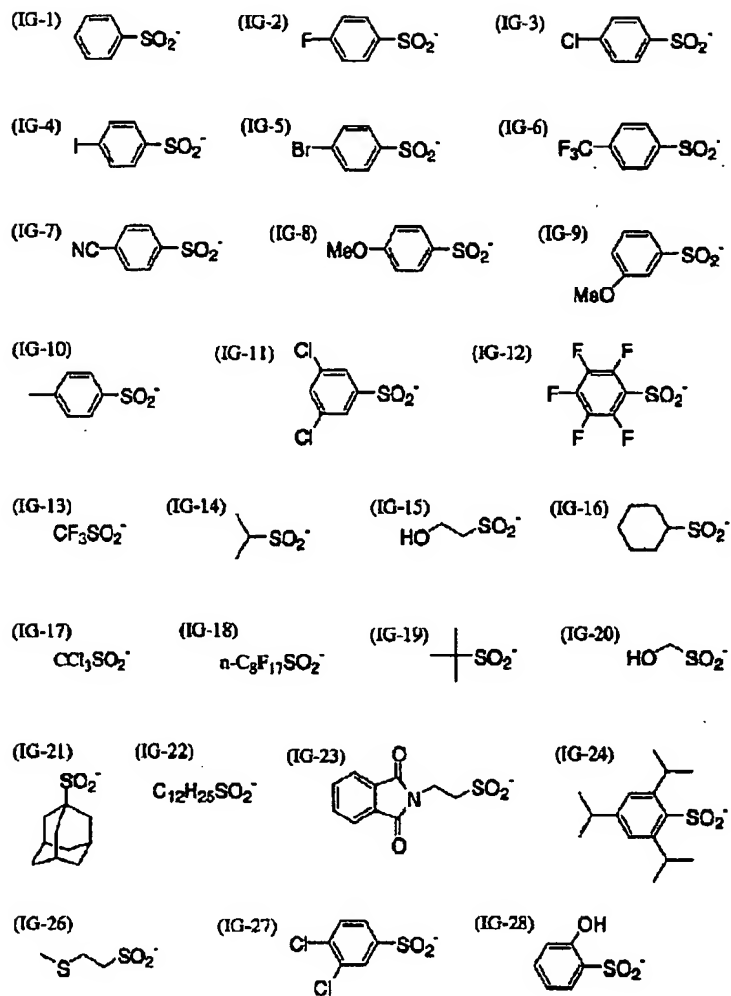
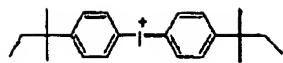
[0018]

[Formula 4]



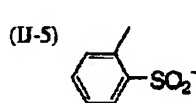
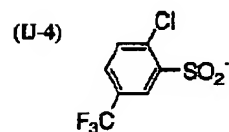
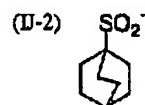
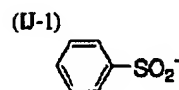
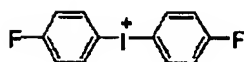
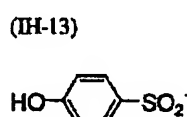
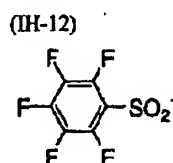
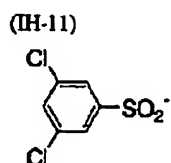
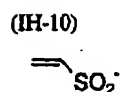
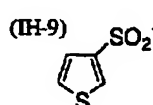
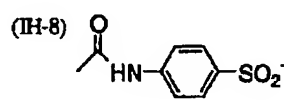
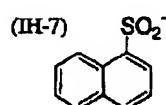
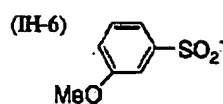
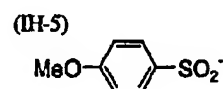
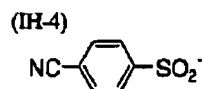
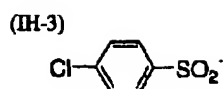
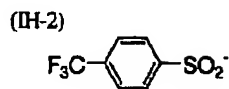
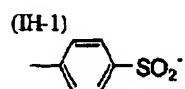
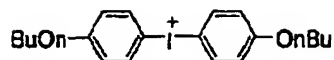
[0019]

[Formula 5]



[0020]

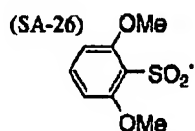
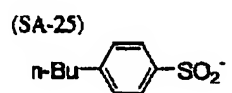
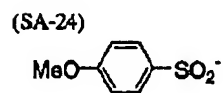
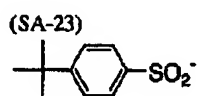
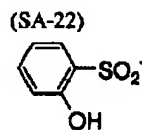
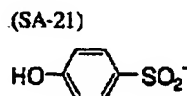
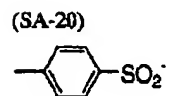
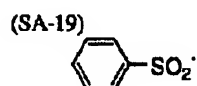
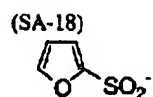
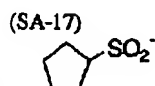
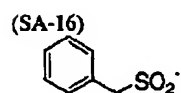
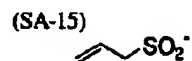
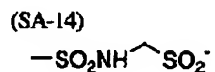
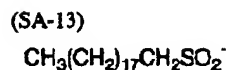
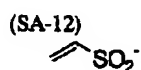
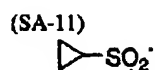
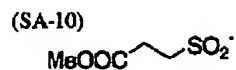
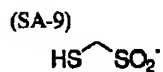
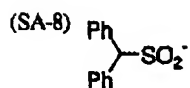
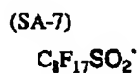
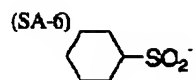
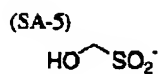
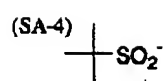
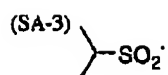
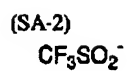
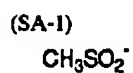
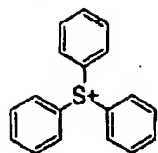
[Formula 6]



[0021] As desirable structure of a sulfonium frame, from the field of sensibility and stability, a triarylsulfonium frame is desirable and the aryl group may be permuted like the above-mentioned aryl group. Next, a desirable sulfonium salt (let sulfonium be opposite cation) compound [an instantiation compound (SA-1) - instantiation compound (SH-2)] is illustrated.

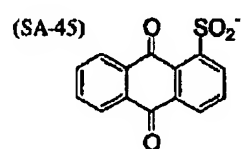
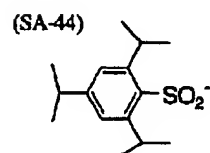
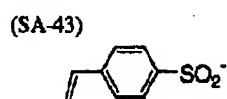
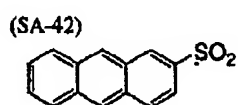
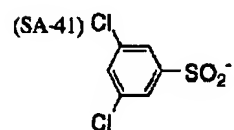
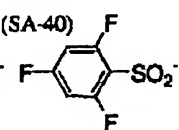
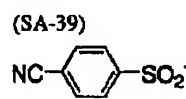
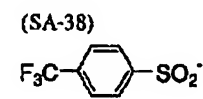
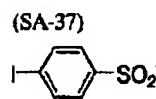
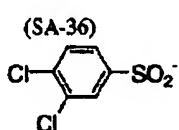
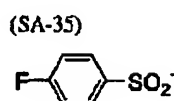
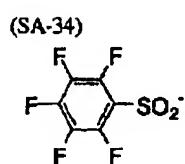
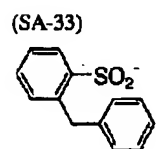
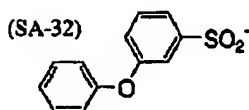
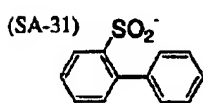
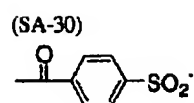
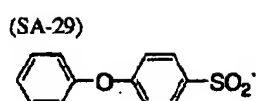
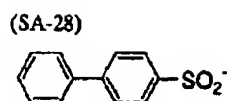
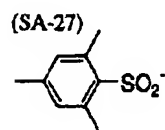
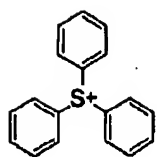
[0022]

[Formula 7]



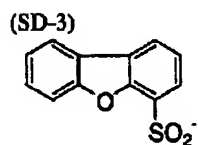
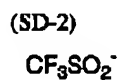
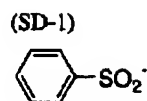
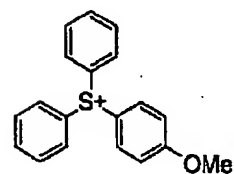
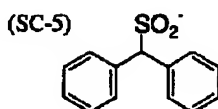
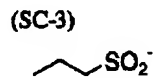
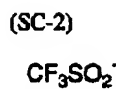
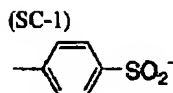
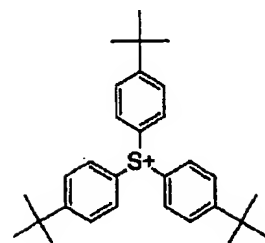
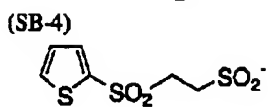
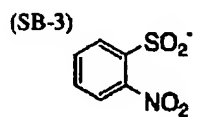
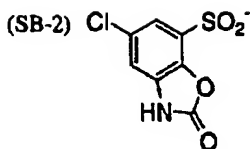
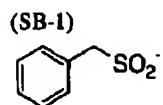
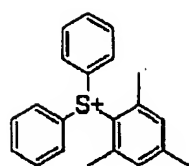
[0023]

[Formula 8]



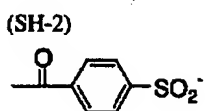
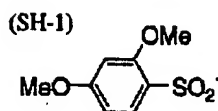
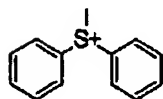
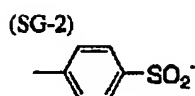
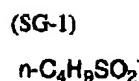
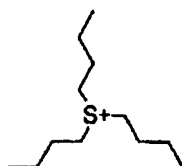
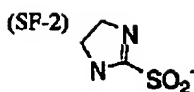
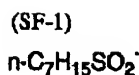
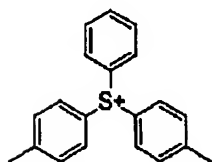
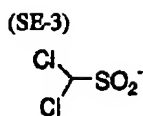
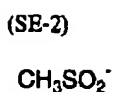
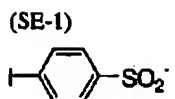
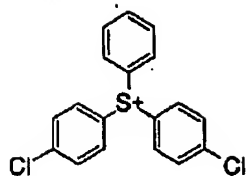
[0024]

[Formula 9]



[0025]

[Formula 10]



[0026] The synthetic example of an instantiation compound (SA-20) is shown as a typical example. Diphenyl sulfoxide 50.9g was dissolved in benzene 800ml, 200g of aluminum chlorides was added to this, and it flowed back for 24 hours. It flowed into water 2L slowly under ice-cooling of reaction mixture, 400ml of concentrated hydrochloric acid was added to this, and it heated at 70 degrees C for 10 minutes. After washing and filtering this water solution by 500ml of ethyl acetate, what dissolved 200g of ammonium iodide in 400ml of water was added. When ethyl acetate **** and after rinsing washed the fine particles which deposited and it dried, 70g of triphenylsulfonium iodide was obtained.

Triphenylsulfonium iodide 7.8g was dissolved in methanol 100ml, 4.98g of silver oxides was added to this solution, and it agitated at the room temperature for 4 hours. The solution was filtered, p-toluene sulfinic-acid sodium of an excessive amount was added to this, and 2ml of concentrated hydrochloric acid was added further. Viscous oil was obtained by condensing reaction mixture, washing concentration liquid by ethyl acetate and the hexane, and performing a vacuum drying. this -- chloroform -- dissolving -- filtering -- concentration -- carrying out -- this process -- 2 times -- repeating -- the shape of viscous oil -- SA-20 were obtained. Starting material and the sulfinic acid to add are compoundable similarly by choosing suitably about other sulfonium salt and iodonium salt.

[0027] As other methods of obtaining iodonium iodide, moreover, Bull.Chem.Soc.Jpn.70,219-224 (1997), Bull.Chem.Soc.Jpn.70, 1665-1669 (1997), The approach of Bull.Chem.Soc.Jpn.70,115-120 (1999), J.Amer.Chem.Soc;82;1960, 725-731, J.Amer.Chem.Soc;81;1959, and 342 -346 publication etc. can be used.

[0028] As other methods of obtaining sulfonium iodide, the approach of a publication etc. can be used for J.Amer.Chem.Soc;91;1969;145-150.

[0029] As for the radical generating agent expressed with said general formula (I) by the thermosensitive constituent of this invention, it is desirable to contain 0.5 to 20% of the weight among

the total solids which constitute a constituent.

[0030] In this invention, unless the effectiveness of this invention is spoiled in addition to said specific radical generating agent, other well-known (it does not have sulfinic-acid structure) photopolymerization initiators, a thermal polymerization initiator, etc. can be chosen and used together. As a polymerization initiator in which these concomitant use is possible, the well-known onium salt which does not have sulfinic-acid structure, the triazine compound which has a trihalomethyl group, a peroxide, an azo system polymerization initiator, an azide compound, quinone diazide, etc. are mentioned to the section for a cation, for example.

[0031] As an example of the onium salt which can be suitably used as a radical generating agent which can be used together, what was indicated by paragraph number [of a Japanese-Patent-Application-No. No. 310623 / 11 to / specification] [0030] - [0033] can be mentioned.

[0032] Moreover, well-known polymerization initiators, such as a thermal polymerization initiator of a publication, are also preferably used for the paragraph number [0016] of an onium salt and a JP,8-108621,A official report expressed with the general formula (I) of a publication - (IV) to paragraph number [of JP,9-34110,A] [0012] - [0050]. When using other polymerization initiators together, as for these contents, it is desirable to carry out to said 50 or less % of the weight of specific radical generating agent. As for the radical generating agent used in this invention, it is desirable that absorption maximum wavelength is 400nm or less, and it is desirable that it is 360 morenm or less. Thus, the handling [an image formation ingredient] under a white light by making absorption wavelength into an ultraviolet-rays field.

[0033] B) Chemical property states physical and the compound which changes irreversibly with a radical by physical and B radical whose chemical property is the 2nd indispensable component in the thermosensitive constituent of compound this invention which changes irreversibly. According to an operation of the radical generated with the heat of said radical generating agent, that physical characteristic or chemical property changes, especially if this compound is a compound with which that condition of having changed is held and is a compound which has such a property, it does not have a limit and the compound of arbitration can be used for it. For example, many compound itself mentioned in said A radical generating agent has such a property. As a property of the changing compound of B by the radical generated from the radical generating agent, physical properties like an ingredient, such as physical properties like a molecule, such as an absorption spectrum (color), the chemical structure, and polarizability, solubility, reinforcement, a refractive index, a fluidity, and adhesiveness, are mentioned, for example.

[0034] When the compound from which an absorption spectrum changes with oxidization and reduction, or **** addition reactions is used as a compound of B), oxidization by the radical generated from a radical generating agent, reduction, etc. are caused, and image formation is possible. Such an example is indicated by J.Am.Chem.Soc., 108,128 (1986), J.Imaging.Soc., 30,215 (1986), Israel.J.Chem., and 25,264 (1986).

[0035] Moreover, it is possible as a compound of B to form thermosetting resin or a negative-mold photopolymer by combining with A radical generating agent using the compound in which addition polymerization or condensation polymerization is possible.

[0036] Although the content of the compound of B) chooses the optimal amount suitably with property change made into the purpose, or the compound used, when the compound from which an absorption spectrum changes with oxidation and reduction, or **** addition reactions is generally used for it, it is about 10 - 80 % of the weight among constituent total solids, and when the compound in which addition polymerization or condensation polymerization is possible is used, it is about 10 - 90 % of the weight among constituent total solids. Preferably, it is 20 - 80% of the weight of the range, and is 30 - 70% of the weight of the range still more preferably.

[0037] As a compound of suitable B for manufacture of the high sensitivity lithography version original edition which is one of the purposes of this invention, the compound which has the partial saturation radical of B-1 polymerization nature is mentioned. This compound is explained below at a detail.

B-1) The compound which has the partial saturation radical of the polymerization nature used for

compound this invention which has the partial saturation radical of polymerization nature is an addition polymerization nature compound which has the ethylene nature partial saturation double bond of a piece at least, and is preferably chosen from the compound which has preferably at least one end ethylene nature unsaturated bond two or more **. Such a compound group is widely known in the industrial field concerned, and can use these without limitation especially in this invention. These include a thing with the chemical form of a monomer, a prepolymer, i.e., a dimer, a trimer and oligomer or those mixture, those copolymers, etc. As an example of a monomer and its copolymer, unsaturated carboxylic acid (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, a maleic acid, etc.), and the ester and amides are raised, and the ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and the amides of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound are used preferably. Moreover, a dehydration condensation reaction object with the carboxylic acid of the addition reaction object of the unsaturated-carboxylic-acid ester and the amides which have nucleophilicity substituents, such as hydroxyl, and an amino group, a sulfhydryl group, monofunctional or polyfunctional isocyanate, and epoxy, monofunctional, or many organic functions etc. is used suitably.

[0038] Moreover, a substitution reaction object with the alcohols of the unsaturated-carboxylic-acid ester and the amides which have an addition reaction object with the alcohols of the unsaturated-carboxylic-acid ester and the amides which have an isocyanate radical and electrophile nature substituents, such as an epoxy group, monofunctional, or many organic functions, amines, and thiols, a halogen radical, and desorption nature substituents, such as a tosyloxy radical, monofunctional, or many organic functions, amines, and thiols is also suitable. Moreover, it is also possible as another example to use the compound group replaced with partial saturation phosphonic acid, styrene, vinyl ether, etc. instead of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid.

[0039] As an example of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetra-bitter taste relay **, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, There are sorbitol tetraacrylate, SORUBITO 1 RUPENTA acrylate, sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester acrylate oligomer, etc.

[0040] As methacrylic ester, tetramethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, Dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, There are sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetra-methacrylate, screw [p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, screw-[p-(methacrylic oxyethoxy) phenyl] dimethylmethane, etc.

[0041] As itaconic-acid ester, there are ethylene glycol di-itaconate, propylene glycol di-itaconate, 1,3-butanediol di-itaconate, 1,4-butanediol di-itaconate, tetramethylene glycol di-itaconate, pentaerythritol di-itaconate, sorbitol tetra-itaconate, etc.

[0042] As crotonic-acid ester, there are ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTNETO, pentaerythritol JIKUROTNETO, sorbitol TETORAJI crotonate, etc. As isocrotonic acid ester, there are ethylene glycol JIISO crotonate, pentaerythritol JIISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc.

[0043] As a maleate, there are ethylene glycol JIMARETO, triethylene glycol JIMARETO, pentaerythritol JIMARETO, sorbitol tetra-malate, etc.

[0044] As an example of other ester, JP,46-27926,B, JP,51-47334,B, fatty alcohol system ester given in JP,57-196231,A, JP,59-5240,A, JP,59-5241,A, the thing that has an aromatic series system frame given in JP,2-226149,A, the thing containing the amino group given in JP,1-165613,A, etc. are used suitably.

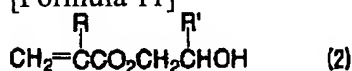
Furthermore, the above-mentioned ester monomer can be used also as mixture.

[0045] Moreover, as an example of the monomer of the amide of an aliphatic series multiple-valued amine compound and unsaturated carboxylic acid, there are methylenebis-acrylamide, methylenebis-methacrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-acrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-methacrylamide, diethylenetriamine tris acrylamide, xylylene bis-acrylamide, xylylene bis-methacrylamide, etc. As an example of other desirable amide system monomers, a thing with xylene structure can be raised to cyclo given in JP,54-21726,B.

[0046] The urethane system addition polymerization nature compound manufactured using the addition reaction of isocyanate and a hydroxyl group is also suitable. Moreover, as such an example To for example, the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in one molecule indicated in JP,48-41708,B The vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups etc. is mentioned into 1 molecule to which the vinyl monomer containing the hydroxyl group shown by the following general formula (2) was made to add.

[0047]

[Formula 11]



[0048] R and R' shows H or CH₃ among a general formula (2). Moreover, urethane acrylate which is indicated by JP,51-37193,A, JP,2-32293,B, and JP,2-16765,B, and the urethane compounds which have JP,58-49860,B, JP,56-17654,B, JP,62-39417,B, and an ethyleneoxide system frame given in JP,62-39418,B are suitable.

[0049] Furthermore, the thermosensitive constituent which was very excellent in the hardening reaction rate depending on using the addition polymerization nature compounds which is indicated by JP,63-277653,A, JP,63-260909,A, and JP,1-105238,A, and which have amino structure and sulfide structure in intramolecular can be obtained.

[0050] As other examples, acrylate and methacrylate of many organic functions, such as JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, JP,52-30490,B, polyester acrylate that are indicated by each official report, and epoxy acrylate the epoxy resin and the acrylic acid (meta) were made to react to, can be raised. Moreover, a specific unsaturated compound JP,46-43946,B, JP,1-40337,B, and given in JP,1-40336,B, a vinyl phosphonic acid system compound given in JP,2-25493,A, etc. can be raised. Moreover, in a certain case, the structure containing a perfluoro-alkyl group given in JP,61-22048,A is used suitably. further -- a Japanese adhesion association magazine -- vol.20 and the thing currently introduced to No.7,300-308 page (1984) as a photoresist monomer and oligomer can also be used.

[0051] The detail of operation how whether it is used independently, using what kind of structure or it using together, and an addition are can be set as arbitration in accordance with the engine-performance design of a final sensitized material about these addition polymerization nature compounds. For example, it is chosen from the following viewpoints. In respect of sensitization speed, structure with many partial saturation radical contents per molecule is desirable, and when it is many, two or more organic functions are desirable. Moreover, in order to make high reinforcement of the image section, i.e., the hardening film, the thing of three or more organic functions is good, and the approach of adjusting both for photosensitivity and reinforcement by using together the thing of the different number of organic functions and a different polymerization nature machine (for example, acrylic ester, methacrylic ester, a styrene system compound, a vinyl ether system compound) also has it. [still more effective] While the compound of big molecular weight and a hydrophobic high compound are excellent in sensitization speed and film reinforcement, they may not be preferably in respect of a deposit in development speed or a developer.

[0052] Moreover, also to compatibility with other components in a thermosensitive constituent (for example, a binder polymer, an initiator, a coloring agent, etc.), and dispersibility, selection and the usage of an addition polymerization compound are important factors, for example, may raise compatibility according to use of a low purity compound, and two or more sorts of concomitant use, and it may deal in

it.

[0053] Although characterized by the thermosensitive constituent of this invention discovering the irreversible property change by heat, in addition to the above-mentioned component, by adding a light-and-heat conversion agent, heat mode exposure can be produced, and the above property change can be typically produced with the laser which emits infrared radiation, namely, it can consider as the constituent which has photosensitivity. This C light-and-heat conversion agent is explained below.

C) The light-and-heat conversion agent used for light-and-heat conversion agent this invention absorbs the wavelength of a predetermined light, and has the function changed into heat. Under the present circumstances, the radical generating agent which is the component of A decomposes, and a radical is generated with the generated heat, i.e., heat mode exposure of the wavelength which this C light-and-heat conversion agent may absorb. As a light-and-heat conversion agent, the light energy exposure line used for record is absorbed, and if it is the matter which generates heat, there is especially no limit of an absorption wavelength region, and it can be used. the desirable light-and-heat conversion agent used in this invention -- acquisition -- it is the infrared absorption nature color or pigment which has the absorption maximum in 1200nm from the wavelength of 760nm from a viewpoint of the compatibility to easy high power laser.

[0054] As a color, the well-known thing indicated by reference, such as a commercial color and a "color handbook" (the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publications), can be used. Specifically, colors, such as azo dye, metallic complex azo dye, pyrazolone azo dye, a naphthoquinone color, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, a carbonium color, a quinonimine dye, methine dye, cyanine dye, squarylium coloring matter, pyrylium salt, a metal thio rate complex, an oxo-Norian color, a G MONIUMU color, an aminium color, and a crocodile NIUMU color, are mentioned.

[0055] As a desirable color, for example JP,58-125246,A, JP,59-84356,A, The cyanine dye indicated by JP,59-202829,A, JP,60-78787,A, etc., The methine dye indicated by JP,58-173696,A, JP,58-181690,A, JP,58-194595,A, etc., JP,58-112793,A, JP,58-224793,A, JP,59-48187,A, The naphthoquinone color indicated by JP,59-73996,A, JP,60-52940,A, JP,60-63744,A, etc., Cyanine dye the squarylium coloring matter indicated by JP,58-112792,A etc. and given in British JP,434,875,B etc. can be mentioned.

[0056] Moreover, a near-infrared absorption sensitizer given in U.S. Pat. No. 5,156,938 is also used suitably. Moreover, the arylbenzo(thio)pyrylium salt by which the U.S. Pat. No. 3,881,924 publication was permuted, TORIMECHIN thia pyrylium salt given in JP,57-142645,A (U.S. Pat. No. 4,327,169), JP,58-181051,A, 58-220143, 59-41363, 59-84248, 59-84249, 59-146063, The pyrylium system compound indicated by 59-146061, cyanine dye given in JP,59-216146,A, The pyrylium compound currently indicated by the pentamethine thio pyrylium salt of a publication, etc. JP,5-13514,B, and 5-19702 is also preferably used for U.S. Pat. No. 4,283,475.

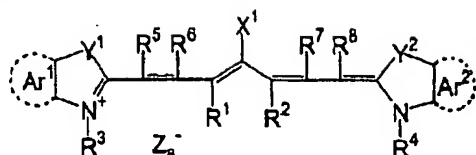
[0057] moreover, the near-infrared absorption color which is indicated by the formula (I) as another example desirable as a color, and is indicated by the U.S. Pat. No. 4,756,993 detail in the letter as (II) can be mentioned.

[0058] As a desirable thing, cyanine dye, phthalocyanine dye, an oxo-Norian color, squarylium coloring matter, pyrylium salt, a thio pyrylium color, and a nickel thio rate complex are especially mentioned among these colors. Furthermore, since the color shown by the following general formula (a) - the general formula (e) is excellent in light-and-heat conversion efficiency, it is desirable, and when it is [polymerization nature / of this invention] under presentation and is used, since the cyanine dye shown especially by the following general formula (a) gives high polymerization activity and is excellent in stability and economical efficiency, it is the most desirable.

[0059]

[Formula 12]

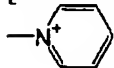
一般式 (a)



[0060] X1 expresses the radical shown in a hydrogen atom, a halogen atom, -NPh₂, X2-L1, or the following among a general formula (a). Here, X2 shows an oxygen atom or a sulfur atom, and L1 shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-12, the aromatic series ring which has a hetero atom, and the carbon atomic numbers 1-12 containing a hetero atom. In addition, a hetero atom shows N, S, O, a halogen atom, and Se here.

[0061]

[Formula 13]



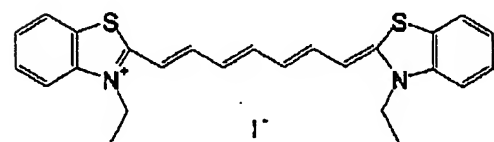
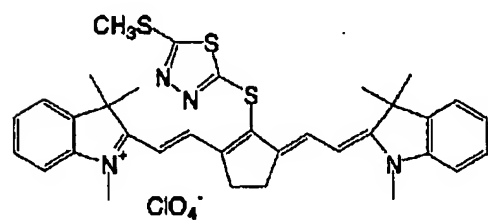
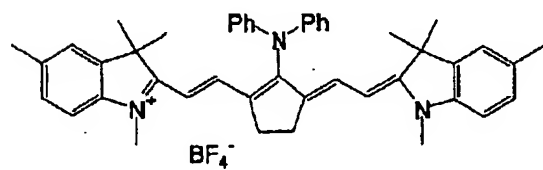
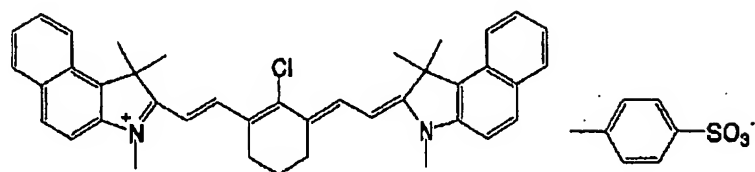
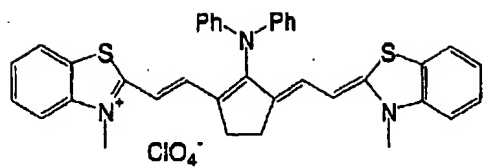
[0062] R1 and R2 show the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-12 independently, respectively. Especially the thing for which it is desirable that it is the hydrocarbon group of two or more carbon atomic numbers as for R1 and R2, R1 and R2 are mutually combined further from the preservation stability of record layer coating liquid, and five membered-rings or six membered-rings are formed is desirable.

[0063] even if Ar1 and Ar2 are the same respectively, they may differ from each other, and they show the aromatic hydrocarbon radical which may have the substituent. The benzene ring and a naphthalene ring are mentioned as a desirable aromatic hydrocarbon radical. Moreover, as a desirable substituent, the alkoxy group of the hydrocarbon group of 12 or less carbon atomic numbers, a halogen atom, and 12 or less carbon atomic numbers is mentioned. even if Y1 and Y2 are the same respectively, they may differ from each other, and they show the dialkyl methylene group of a sulfur atom or 12 or less carbon atomic numbers. even if R3 and R4 are the same respectively, they may differ from each other, and they show the hydrocarbon group of 20 or less carbon atomic numbers which may have the substituent. As a desirable substituent, the alkoxy group of 12 or less carbon atomic numbers, a carboxyl group, and a sulfonic group are mentioned. even if R5, R6, R7, and R8 are the same respectively, they may differ from each other, and they show a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 12 or less carbon atomic numbers. From the availability of a raw material, it is a hydrogen atom preferably. Moreover, Z⁻ shows an opposite anion. However, Z⁻ is unnecessary when the sulfonic group is permuted by either R1-R8. Desirable Z⁻ is the halogen ion from preservation stability, the perchloric acid ion, the tetrafluoroborate ion, hexafluorophosphate ion, and sulfonic-acid ion of record layer coating liquid, and is perchloric acid ion, hexafluoro phosphate ion, and aryl sulfonic-acid ion especially preferably.

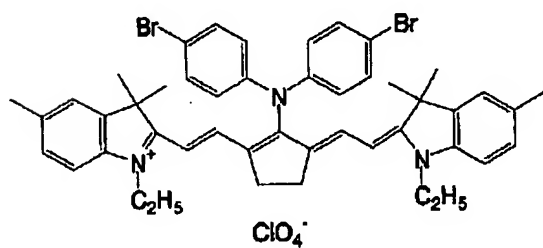
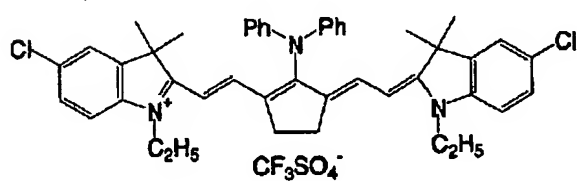
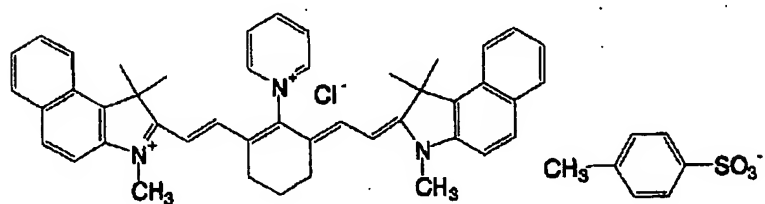
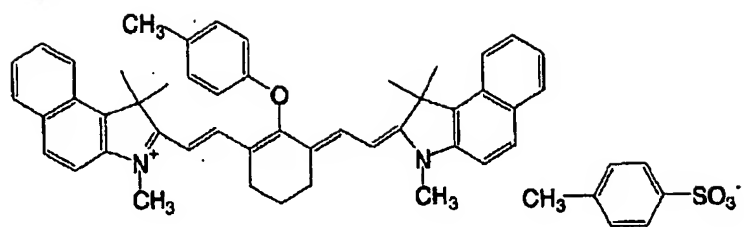
[0064] In this invention, as an example of the cyanine dye shown by the general formula (a) which can be used suitably, although illustrated below, what was indicated by paragraph number [of a paragraph number / of a paragraph number / of an others and Japanese-Patent-Application-No. 11-No. 310623 specification / [0017] - [0019] application-for-patent 2000-No. 224031 specification / [0012] - [0038] application-for-patent 2000-No. 211147 specification] [0012] - [0023] can be mentioned.

[0065]

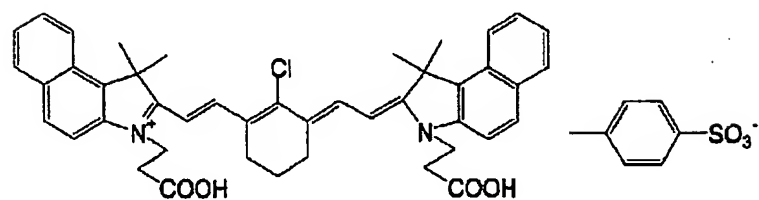
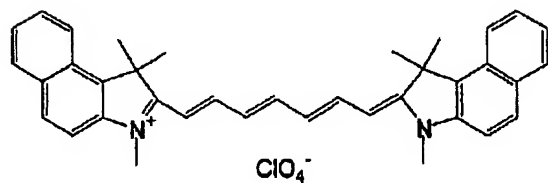
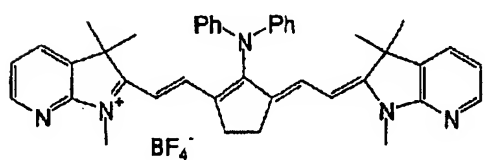
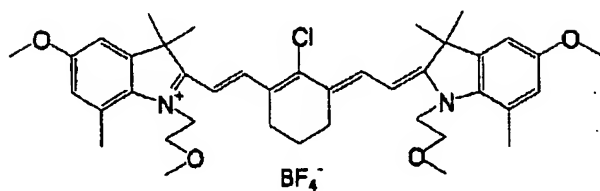
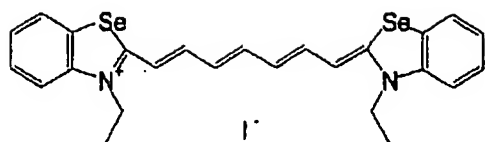
[Formula 14]



[0066]
[Formula 15]

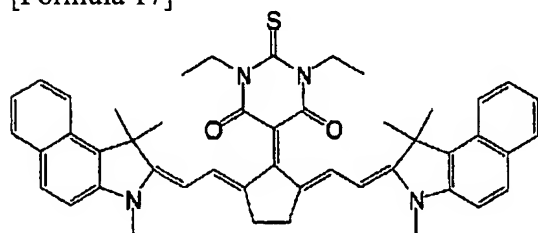


[0067]
[Formula 16]



[0068]

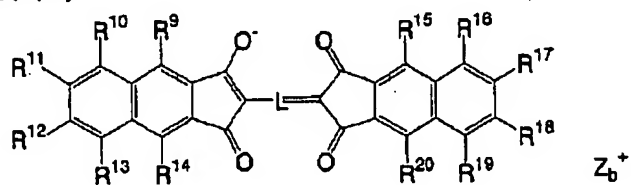
[Formula 17]



[0069]

[Formula 18]

一般式 (b)

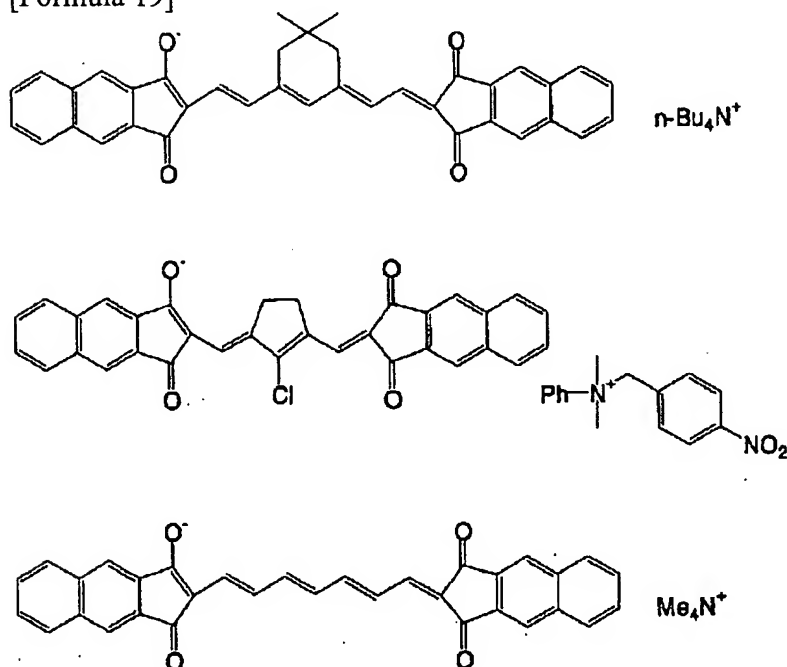


[0070] L may express a seven or more conjugation carbon atomic numbers methine chain among said

general formula (b), this methine chain may have the substituent, and a substituent may join together mutually and it may form the ring structure. Zb^+ shows an opposite cation. As a desirable opposite cation, ammonium, iodonium, sulfonium, phosphonium, pyridinium, an alkali-metal cation (nickel⁺, K⁺, Li⁺), etc. are mentioned. Mutually-independent, R9-R14, and R15-R20 may express two or the substituent combined three, may combine mutually a hydrogen atom or a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a carbonyl group, a thio radical, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-radical, the substituent chosen from the amino group, or these, and they may form the ring structure. Here, what all of the thing to which L expresses the methine chain of the conjugation carbon atomic number 7, R9-R14, and R15-R20 express a hydrogen atom to is desirable from the ease of acquisition, and a viewpoint of effectiveness among said general formula (b). [0071] In this invention, what is illustrated below can be mentioned as an example of the color shown by the general formula (b) which can be used suitably.

[0072]

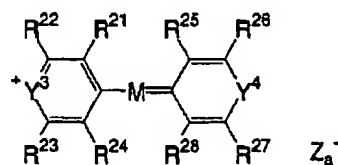
[Formula 19]



[0073]

[Formula 20]

一般式 (c)



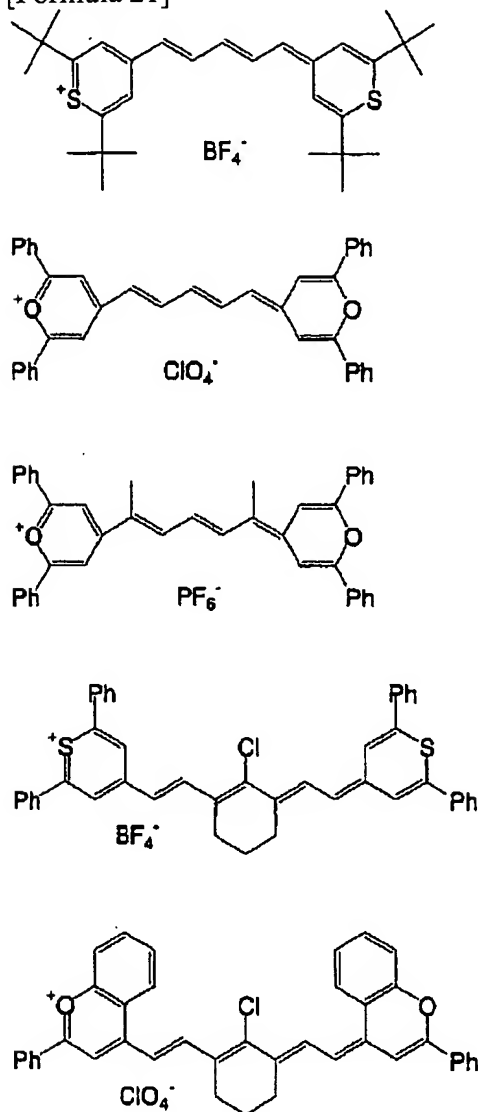
[0074] Y3 and Y4 express an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, or a tellurium atom among said general formula (c), respectively. M expresses a with a conjugation carbon numbers of five or more methine chain. Even if R21-R24, and R25-R28 are the same respectively, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a carbonyl group, a thio radical, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-radical, or the amino group. Moreover, Zain formula- expresses an opposite anion and is synonymous with Za^- in said general formula (a).

[0075] In this invention, what is illustrated below can be mentioned as an example of the color shown by

the general formula (c) which can be used suitably.

[0076]

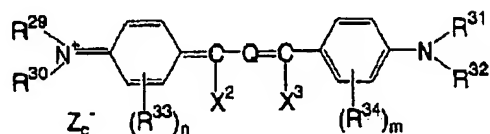
[Formula 21]



[0077]

[Formula 22]

一般式 (d)



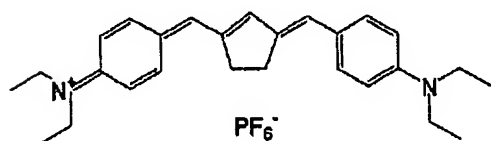
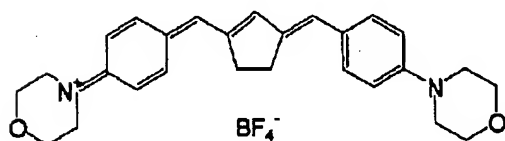
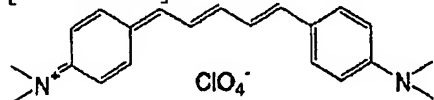
[0078] R^{29} thru/or R^{31} show a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently respectively among said general formula (d). R^{33} and R^{34} show an alkyl group, a permutation oxyradical, or a halogen atom independently respectively. n and m show the integer of 0 thru/or 4 independently respectively. It may join together and R^{29} , R^{30} , or R^{31} and R^{32} may form a ring, respectively, and R^{29} and/or R^{30} may combine with R^{33} , and R^{31} and/or R^{32} may combine with R^{34} , a ring may be formed, further, when two or more R^{33} or R^{34} exists, it may join together mutually and R^{33} comrades or R^{34} comrades may form a ring. X^2 and X^3 are a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently respectively, and either [at least] X^2 or X^3 show a hydrogen atom or an alkyl

group. Q is the trimethine group or pentamethine radical which may have the substituent, and may form a ring structure with a divalent organic radical. Zc- shows an opposite anion and is synonymous with Za- in said general formula (a).

[0079] In this invention, what is illustrated below can be mentioned as an example of the color shown by the general formula (d) which can be used suitably.

[0080]

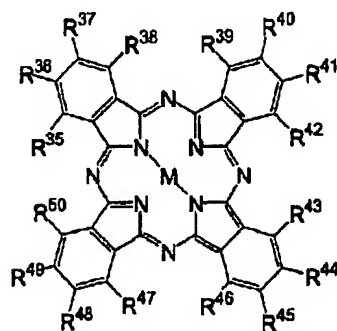
[Formula 23]



[0081]

[Formula 24]

一般式 (e)

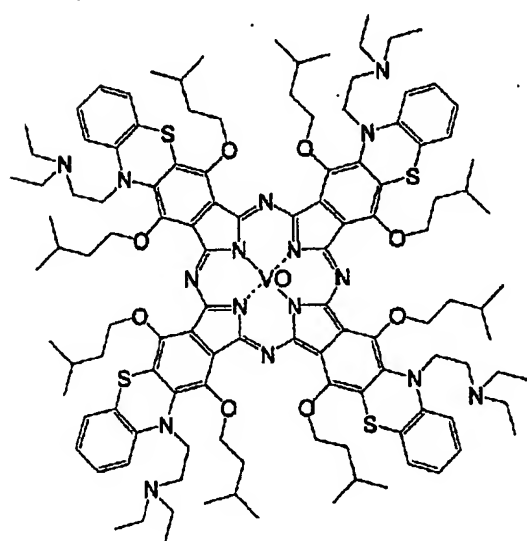
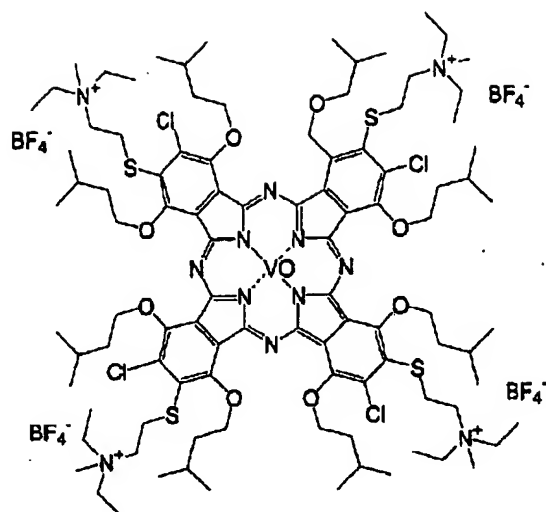


[0082] R35-R50 show independently the hydrogen atom which may have a substituent, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a hydroxyl group, a carbonyl group, a thio radical, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-radical, the amino group, and onium salt structure among said general formula (e), respectively. Although M shows two hydrogen atoms or a metal atom, a halo metal radical, and an oxy-metal radical, as a metal atom contained there, IA of the periodic table, IIA, IIIB, an IVB group atom, and for a start, the transition metals of the second and third period and a lanthanoids are mentioned, and copper, magnesium, iron, zinc, cobalt, aluminum, titanium, and vanadium are desirable [M] especially.

[0083] In this invention, what is illustrated below can be mentioned as an example of the color shown by the general formula (e) which can be used suitably.

[0084]

[Formula 25]



[0085] As a pigment used as a light-and-heat conversion agent in this invention, they are a commercial pigment and a Color Index (C. I.) handbook, and the "newest pigment handbook" (volume for Japanese pigment American Institute of Technology, 1977 annual publications),

[Translation done.]